

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra strojírenské technologie



DIPLOMOVÁ PRÁCE

TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ ODLITKŮ ZE SLITIN ZINKU

HEAT TREATMENT OF INGOT ALLOYS OF ZINC

Michal V o n d r o u š

Květen 2008



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program M2301 - strojní inženýrství

Strojírenská technologie
zaměření strojírenská metalurgie

Katedra strojírenské technologie
Oddělení strojírenské metalurgie

TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ ODLITKŮ ZE SLITIN ZINKU

HEAT TREATMENT OF INGOT ALLOYS OF ZINC

Michal Vondrouš

KSP - SM -...

Vedoucí diplomové práce: Prof. Ing. Iva Nová, CSc. - TU v Liberci

Konzultant diplomové práce: Ing. Stanislava Krýslová - TU v Liberci

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 69
Počet tabulek: 15
Počet obrázků: 49

23. května 2008



**A N O T A C E****TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI****Fakulta strojní****Katedra strojírenské technologie
Oddělení strojírenské metalurgie**

Studijní program: M2301 – Strojní inženýrství

Diplomant: Michal Vondrouš

Téma práce: Tepelné zpracování odlitků ze slitin zinku

Číslo DP: KSP - SM - 527

Vedoucí DP: Prof. Ing. Iva Nová, CSc. - TU v Liberci

Konzultant: Ing. Stanislava Krýslová - TU v Liberci

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá tepelným zpracováním odlitků ze slitin zinku. Obsahuje základní poznatky o zinku a jeho slitinách a precipitačním vytvrzování neželezných kovů. Práce dále v experimentální části obsahuje popis precipitačního vytvrzování, které bylo použito pro odlitky ze slitiny zinku ZnAl4Cu3. a jejího vlivu na strukturu a mechanické vlastnosti odlitků.

Klíčová slova: zinek, slitiny zinku, precipitační vytvrzování

Abstract:

The diploma work is concerning dilatation during the castings solidification of zinc alloys. The thesis contains the basic knowledge of zinc and its alloys and precipitant hardening of non-ferrous metals. The thesis thereafter in the experimental section includes a description of precipitant hardening, which was used for the casting of an alloy of zinc ZnAl4Cu3 and its impact on the structure and mechanical properties of castings.

Key words: zinc, zinc alloys, precipitation hardening



Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 23. května 2008

.....
Michal Vondrouš
Vlasákova 2683
276 01 Mělník

**Poděkování**

Chtěl bych poděkovat všem, kteří svou pomocí a podporou přispěli k vypracování této diplomové práce, zvláště pak vedoucí diplomové práce prof. Ing. Ivě Nové, CSc. za osobní přístup, odborné vedení a cenné rady, Ing. Stanislavě Krýslové za pomoc při tvorbě experimentální části diplomové práce a dále také nejbližší rodině a přátelům za trvalou podporu během studia.

V Liberci, 23. května 2008

Michal Vondrouš

**Prohlášení**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci, 23. května 2008

.....
Michal Vondrouš

**Declaration**

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

In Liberec, 23th May 2008

.....
Michal Vondrouš

Obsah

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | ÚVOD | 10 |
| 2. | REŠERŠNÍ ČÁST PRÁCE | 11 |
| 2.1 | Charakteristika zinku a jeho slitin | 11 |
| 2.1.1. | Zinek | 11 |
| 2.1.2. | Výroba hutního zinku | 14 |
| 2.1.3. | Vlastnosti zinku | 16 |
| 2.2. | Slitiny zinku | 20 |
| 2.2.1 | Soustava Zn – Al, | 20 |
| 2.2.2 | Soustava Zn – Cu, | 22 |
| 2.2.3 | Soustava Zn-Al-Cu | 23 |
| 2.2.4 | Průmyslové slitiny zinku | 24 |
| 2.3 | Tavení a odlévání slitin zinku | 31 |
| 2.4 | Charakteristika precipitačního vytvrzování slitin | 32 |
| 2.4.1 | Vytvrzování neželezných kovů | 32 |
| 2.4.2 | Precipitace | 34 |
| 2.4.3 | Nukleace při precipitaci | 35 |
| 2.4.4 | Růst precipitátů | 37 |
| 2.4.5 | Změna vlastností při precipitaci | 38 |
| 3. | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE | 41 |
| 3.1 | Příprava taveniny a odlévání zkušebních tělísek | 42 |
| 3.2 | Popis tepelného zpracování | 42 |
| 3.3 | Metalografické hodnocení vzorků | 43 |
| 3.4 | Vyhodnocení získané struktury tepelně zpracovaných vzorků ZnAl ₄ Cu ₃ | 56 |
| 3.5 | Sledování mechanických vlastností | 59 |
| 3.6 | Zhodnocení výsledků sledovaných mechanických vlastností | 64 |
| 4. | DISKUSE VÝSLEDKŮ | 65 |
| 5. | ZÁVĚR | 67 |
| 6. | POUŽITÁ LITERATURA | 69 |

Seznam použitých symbolů a zkratek

| | |
|-------------|--|
| A | Tažnost [%] |
| c | Měrná tepelná kapacita, $[kg^{-1}K^{-1}]$ |
| C | Rozpustnost |
| C' | Mezní rozpustnost |
| E | Modul pružnosti $[MPa]$ |
| p | Tlak, $[Pa]$ |
| R_m | Pevnost v tahu $[MPa]$ |
| R_{p02} | Mez kluzu $[MPa]$ |
| S | Plocha, $[m^2]$, |
| t | Čas, $[s]$ |
| T | Absolutní teplota, $[K]$ |
| T_F | Teplota formy, $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| T_{kr} | Teplota krystalizace $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| T_L | Teplota likvidu $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| T_{liti} | Teplota lití, $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| T_O | Teplota okolí, $[K]$ |
| T_S | Teplota solidu, $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| T_t | Teplota tání, $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| $T_{z.l.s}$ | Teplota začátku lineárního smrštění, $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| V | Objem, $[m^3]$ |
| V_0 | Počáteční objem, $[m^3]$ |
| T | Teplota $[^{\circ}C]$, $[K]$ |
| ΔV | Objemová změna, $[m^3]$ |
| λ | Součinitel tepelné vodivosti, $[W.m^{-1}K^{-1}]$ |
| ρ | Hustota, $[kg.m^{-3}]$ |
| \emptyset | Průměr, $[mm]$ |

1. ÚVOD

V současné době velký význam v automobilovém průmyslu mají slitiny neželezných kovů, především hliníku a zinku. Slitiny zinku se používají při výrobě drobných dílů (např. části mechanismů stahování střechy automobilů, části benzinového systému, držáky stěračů oken, části zámků, závaží kol, atd.).

Zinek je dnes z hlediska spotřeby čtvrtým průmyslově nejpoužívanějším kovem, po železe, hliníku a mědi. Využití a spotřeba stávajících zinkových slitin v poslední době intenzivně roste a jejich uplatnění se rychle rozšiřuje. Je to především díky poměru nízkých výrobních nákladů a vynikajících mechanických vlastností získaných odlitků. Tyto slitiny vytvářejí rovnocennou konkurenci ostatním výše zmíněným kovovým materiálům.

Vzhledem ke skutečnosti, že použití zinkových slitin intenzivně narůstá, začalo se i na katedře strojírenské technologie FS - TU v Liberci v nedávné době s experimentálními pracemi na téma zinkových slitin. Doposud řešené práce se zabývaly především odléváním. Byla řešena téma rozměrových změn při tuhnutí odlitků a vliv podmínek ochlazování na krystalizaci odlitků ze slitin zinku. V současné době jsou práce zaměřeny na výzkum soustavy Zn-Al-Cu. Slitiny zinku tohoto typu jsou vytvrditelné, podobně jako je obecně známo o soustavě Al-Si-Cu. S využitím zkušeností a poznatků o precipitačním vytvrzování hliníkových slitin jsou prováděny první pokusy s precipitačním vytvrzováním slitin zinku soustavy Zn-Al-Cu. Tyto práce jsou prováděny s podporou výzkumného záměru MSM 4674788501. Touto problematikou se zabývá také má diplomová práce, která je řešena na téma: „Tepelné zpracování odlitků ze slitin zinku“

Tato diplomová práce vznikla s podporou výzkumného záměru MSM 4674788501.

2. REŠERŠNÍ ČÁST PRÁCE

2.1 Charakteristika zinku a jeho slitin [1]

2.1.1. Zinek

Název zinek je mezinárodní, ale jeho původ není zcela jasný. Nejpravděpodobněji je odvozen od perského seng (= kámen, minerál), neboť ve starověku a ostatně ještě ve středověku se mnohdy zaměňoval kov s příslušnou rudou. V evropské literatuře se vyskytuje jméno zinek poprvé u Paracelsa r. 1538. Zinek sám byl však znám již dávno ve starověku Číňanům a Indům a snad ojediněle i Řekům. Určitě znali Řekové zinkové rudy, ale neužívali jich k výrobě zinku, nýbrž z kalamínu se vyráběl nečistý kysličník zinečnatý pod jménem cadmia. Žiháním této cadmie s mědí v dřevěném uhlí se měď barvila na zlatovo až žluto. Zinek se totiž z kysličníku vyredukoval a jeho páry se v mědi rozpouštěly, čímž vznikala tombak nebo i žlutá mosaz. Tento způsob výroby se udržel až do novověku.

Když byl koncem 16. stol. zahájen ve větší míře obchod s Orientem, dostal se zinek do Evropy pod názvem calaem, aniž by však bylo známo, že je totožný s kovem obsaženým v mosazi. Tento název je rovněž indického nebo arabského původu, stejně jako pojmenování spiauter. vyskytující se v 17. stol., od něhož je odvozeno anglické spelter. V angličtině se totiž užívá pro zinek jako prvek a pro čistý zinek vůbec označení zinc a pro nečistý, hutní zinek název spelter.

Roku 1596 dostal Libavius z Holandska kus orientálního calaem, u něhož zjistil, že se žiháním na vzduchu spaluje na pompholyx. Později dokázal Glauber, že je kalamín zinkovou rudou (1657) a brzo byly zjištěny základní vlastnosti zinku a jeho přítomnost v mosazi. Ale ještě do konce 18. stol. se zinek dovážel do Evropy z východní Indie pod názvem indický cín. V Evropě byl zinek poznán poprvé v roce 1617 náhodně v usazeninách na stěnách pecí a Lohneisem identifikován jako totožný s produktem dováženým z Orientu. Průmyslová výroba zinku byla v Evropě zahájena Isaoem Lawsonem v Bristolu roku 1730 nejprve v kelímku, patrně podle návodů z Orientu, ale již roce 1739 byla v Anglii patentována destilace. Ke konci 18. stol. se výroba postupně rozšiřuje do Švédska, Korutan, Slezska a Belgie. Roku 1837 byla v Belgii založena známá S. A. de la Vieille Montagne, která se časem stala největším výrobcem světa s hutěmi roztroušenými po celé Evropě i severní Africe. R. 1838 se počal zinek vyrábět ve Spojených státech amerických, kde byla nalezena mohutná ložiska zinkových rud.

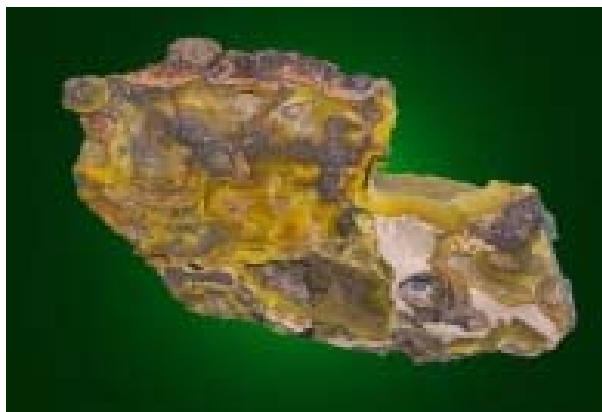
V polovině 19. stol. byly nalezeny zinkové rudy v Porýní a založena v tomto kraji rozsáhlá výroba německá. Výroba slezská byla té doby již v rozkvětu a tak si postupně získali Němci primát ve výrobě zinku, který podrželi až do počátku 20. století, kdy byli předstiženi Amerikou. První světová válka způsobila přesun těžišť výroby. Výroba německá značně poklesla a na druhé místo za Spojené státy se dostala Belgie .

Zinek se v kovové formě v přírodě nevyskytuje a musí být vyráběn z rud, jež jsou na povrchu zemském hojně rozšířeny. Jen některá naleziště jsou však tak bohatá, aby byla schopna racionální těžby. Nejrozšířenější a nejdůležitější rudou je blejno zinkové, což je siřník zinečnatý ZnS . Teoreticky se 67,1 % zinku, vyskytuje ve dvou modifikacích, jako sfalerit a vurtzit, viz obr. 2.1. Zpravidla však obsahuje zinku značně méně, neboť je pomíšeno s jinými siřníky, zejména s FeS , který mu dodává hnědou a při velkém obsahu až černou barvu. Kromě toho obsahuje obvykle siřníky olova, kadmia a stříbra a mnohdy i mědi, cínu aj.



Obr. 2.1 Sfalerit - zinková ruda

Menší důležitost má kalamín. Pod tímto názvem shrnují hutníci zinkové rudy oxydické. Rozlišuje se kalamín uhličitý, ZnCO_3 , též smithsonit viz obr. 2.2, a kalamín křemičitý $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ či hemimorfít. Podobný je willemitt Zn_2SiO_4 a tu a tam se zpracuje také franklinit, což je směs kyslíčků zinku, železa a manganu.



Obr. 2.2 Smithsonit - zinková ruda oxydická

Obsah zinku v rudách je velmi proměnlivý, neboť se někdy jedná o rudy komplexní, z nichž se těží i jiné, dražší kovy. Takové rudy se zpracují moderními flotačními metodami na koncentráty, jež se dají racionálně zhutnit při nejmenším obsahu asi 35 až 40 %. Vedle rud se na zinek zpracují také různé pecní strusky, houby a usazeniny z vysokých i jiných pecí zinkový popel, salmiaková struska. tvrdý zinek a jiné odpady.

Největší naleziště zinku na světě jsou na různých místech Spojených států amerických (Oklahoma, New Jersey, Missouri, Montana, Kansas, Colorado aj.), na druhém místě je hornoslezská oblast u Tarnovic a Dombrové, třetí co do velikosti je naleziště v Mexiku (Nueva Leon) a čtvrté v Austrálii (Broken Hill v Novém Jižním Walesu). V Rusku byla v posledních letech před válkou odkryta velká ložiska zinkových rud zejména na Altaji, v severní části Kavkazu a na Dálném Východě (Tetiuhe). Vedle toho se zinek dobývá v mnoha nalezištích menších, v Evropě na př. v Belgii, Porýní, Sardinii, v rakouských Alpách, ve Španělsku, Švédsku, Anglii, Řecku atd. Z nalezišť mimoevropských se těží zejména v severní Africe (Alžír a Tunis), v Indočíně a v Číně. Naše republika má zdroje rud v Božím Daru, u Rýmařova, v Příbrami, Kutné Hoře aj.

Zinek je z kyslíkatých sloučenin snadno redukovatelný, ale následkem velmi nízké teploty varu (za normálního tlaku je různými autory udávána na 905 až 922 °C) vyredukováný zinek ihned snadno destiluje. Proto ho není možno vyrábět v šachtových nebo podobných pecích, nýbrž se vyvinula výroba osobitým způsobem v retortách zvenčí topených, z nichž se zinek oddestiluje a v chladnějších předlohách sráží. Nejvíce je rozvířen způsob belgický, užívaný také u nás.

Rozdělení podle čistoty:

- **zinek jemný** - mívá čistotu v rozsahu od 99,5% do 99,995% (pro tvářené zinkové slitiny a zinkové plechy pro polygrafický průmysl),
- **zinek rafinovaný** - čistota 98,5% až 99% (pro pozinkovací lázně a běžné slitiny mědi),
- **surový hutní zinek** - čistota 97%, poměrně značně znečištěn (na pájky, slévárenské slitiny mědi).

2.1.2. Výroba hutního zinku

Nejčastěji se pro výrobu zinku zpracovává blejno, jež přichází normálně z notace nebo jiného úpravného pochodu již jemně zrněné. Není-li jemné, musí se předem drtit na zrno 1 až 2 mm. Aby bylo redukovatelné, musí být siřík převeden na kysličník vypražením asi na 900 °C. K tomu se užívá nejčastěji velkých válcových pecí s vertikální osou, rozdělených příčkami na nízká patra. Středem pece prochází hřídel, který se pomalu otáčí a nese hřebel, jež shrnují rudu postupně do nižších pater, a to střídavě při obvodu a středu pece. Spodem se vhání do pece přehřátý vzduch. Spalování siříku na ZnO a SO₂ je reakce silně exothermní, ale přesto se musí pec zpravidla přitápět generátorovým plynem nebo jiným palivem. Unikající kysličník siřičitý se dále zpracuje na kyselinu sírovou. Po projití pecí se ruda mnohdy ještě dopraňuje, aby se zbavila posledních zbytků síry. Také jiné rudy a různé odpady vyžadují před redukcí náležitou úpravu. Drobná upravená surovina se ve zvláštním mísiči dokonale promíchá asi s 50 % prachového nespékavého uhlí nebo koksové drti a směs pak plní do retort. Retorty jsou 1,4 až 1,8 m dlouhé, obvykle oválného průřezu se světlymi rozměry asi 16 v 32 cm. Ukládají se do pecí v poloze mírně skloněné a bývá jich v pecích obvyklého typu 120 až 400 ve třech i více řadách nad sebou. Retorty jsou zvenčí topeny generátorovým plynem na 1200 až 1500°. Na každou retortu je připojena předloha v prostoru od topných plynů odděleném, v němž se udržuje teplota zhruba 450°, aby se zinek zkapalnil. Konečně se na předlohy nasazují plechové alonže, vyčnívající z pece, v nichž se zbytky zinku z destilačních plynů srážejí v podobě prachu (poussière). Jedna tavba trvá 24 hodin a během ní se predestilovaný zinek z předloh lžicemi vybírá a vylévá do plochých litinových forem do tvaru desek 25 až 30 mm silných váhy 15 až 25 kg. Popsaným způsobem se získá ze zinku obsaženého v zavážce 68 až 74% jako surový hutní zinek, 5 až 10 % jako zinkový prach a zbytek zůstává ve stěru a destilačních zbytcích, z nichž se znovu dobývá

Hutní zinek (angl. Prime Western), vyrobený v retortách, obsahuje obvykle kolem 98 % Zn a je znečištěný hlavně olovem, kadmiem a v malém množství též cínem a železem. K mnohým účelům je přímo použitelný, ale v případech, kde se vyžaduje větší čistota, se musí rafinovat. Nejjednodušší rafinace je přetavování v pálací peci, v níž se udržuje teplota těsně nad bodem tání zinku 419 °C. Pec pojme 20 až 50 t, má roštové topení a dno nístěje má mírně skloněno. Podle rovnovážného diagramu Zn-Pb se tím odděluje druhá tavenina bohatá na olovo, jež klesá ke dnu a v hlavním podíle zbývá asi 1 % olova nebo jen o málo více. Rovnovážný diagram Zn-Fe ukazuje, že při straně zinku je eutektikum, složené prakticky z čistého zinku (obsahuje nejvýše 0,01 % železa). Většina železa je obsažena v krystalech (-) s vyšší teplotou tání a větší měrnou vahou než roztavený zinek, ale menší než olovem bohatá tavenina, takže se usazují mezi oběma vrstvami. Pracuje se tak, že po dosažení rovnovážného stavu se zinek z lázně železnou lžící vybírá a vylévá do litinových mis podobně jako u zinku hutního. Produkt takto vyčištěný jmenujeme zinek rafinovaný. Na dně nístěje se shromažďuje tzv. tvrdý zinek, což je vrstva bohatá na železo, a spodní zinek bohatý na olovo.

Vyžaduje-li se větší čistota kovu, třeba provést rafinaci predestilováním zinku hutního. Děje se to v retortách, obdobných oněm k výrobě zinku, v nichž se teplota znenáhla zvyšuje až na bod varu zinku. Tím se oddestiluje nejprve kadmium s bodem varu 767 °C a pak zinek, kdežto v retortě zbude olovo, v němž zůstanou zadrženy ostatní příměsi. Destilací vyčištěný kov jemný zinek, mívá zpravidla přes 99,9% Zn.

Rozšířením elektrolytické výroby tento způsob rafinace zcela upadá. Význam má moderní frakciovaná destilace, vypracovaná firmou New Jersey Zinc Co., jež se provádí ve dvou za sebou zařazených kolonových pecích, založených na zcela stejném principu jako rektifikační kolony na líh. V první se ze surového zinku oddělí olovo a ve druhé níže vroucí kadmium. Tím lze obdržet zinek největší čistoty, až přes 99,995 %. Několikanásobným predestilováním tohoto chemicky čistého zinku ve vakuu možno dojít k zinku spektroskopické čistoty, obsahujícího méně než 0,0001 % kovových nečistot. Ten je ovšem tak drahý, že slouží jen k vědeckým účelům.

Jiným novějším způsobem (od r. 1908) výroby zinku je elektrolyza z roztoku jejího síranu. Je to pochod nákladnější než hutnická redukce, ale umožňuje zpracování velmi chudých rud a dává přímo ze suroviny zinek neobyčejně čistý, 99,99 %. To je důvodem, že nabývá stále více na významu. Roku 1938 se získalo celých 35 % světové výroby touto metodou a od té doby se ještě dále rozšířila. Postup je takový, že se

vypražená ruda po jemném umletí v kulovém mlýně rozpouští v kyselých zbytcích po elektrolyse za přidání čerstvé zředěné kyseliny sírové. Rozpouštění se provádí takovým způsobem, aby se ostatní příměsi vyloučily. Roztok se čistí, filtruje, okyselí a přivádí do elektrolyserů. Jsou to dlouhé dřevěné nebo betonové vany olovem vyložené, v nichž je uspořádáno množství elektrod. Anody jsou olovené a mezi nimi jsou zavěšeny katody z hliníkového plechu. Na ně se vylučující zinek se dá snadno stáhnout. Elektrolyzuje se při teplotě do 60 °C za stálého míchání při napětí asi 3,5 V. Intensita proudová se řídí kyselostí lázně a druhem pochodu a pohybuje se od 150 do 1100 A. Spotřeba proudu činí 3 až 4 kWh na 1 kg vyloučeného zinku. Z katod staženy zinek se přetavuje v pálací peci a slévá do obchodních tvarů.

2.1.3. Vlastnosti zinku

Zinek je namodrale bílý kov na řezu lesklý, který však na vzduch po určité době ztrácí svůj lesk a šedne. Krystalizuje v hexagonální soustavě. Hlavní osa jeho elementární mřížky je však podstatně delší, než odpovídá těsnému uspořádání. Tato nepravidelnost má značný vliv na vlastnosti zinku. Zvláště u monokrystalů je anizotropie některých fyzikálních a mechanických vlastností velmi výrazná

- slévatelnost zinku je výborná
- bod varu je značně závislý na tlaku, za normálního tlaku je asi 907 °C a při 1mm rtuťového sloupce klesá na 490 °C.
- hustota nejčistšího zinku se obvykle udává 7140 kg.m⁻³. V litém stavu bývá menší, od 6500 do 7100 kg.m⁻³.
- měrná tepelná kapacita, jeho hodnoty se v literaturách značně liší, velkou roli zde hraje čistota kovu. Průměrem se dá počítat u velmi čistého zinku při teplotách mezi 0 až 100 °C s hodnotou 383 000 J.kg⁻¹.K⁻¹.
- modul pružnosti je ve směru hlavní osy nejmenší a činí jen 35600 MPa, kdežto největší hodnota je 126300 MPa (ve směru, který je vychýlen o 70° od hlavní osy), kolmo k hlavní ose zase modul pružnosti činí cca 12 0000 MPa.
- vrubová houževnatost, i u nejčistšího tvářeného a vyhřátého zinku je za pokojové teploty zcela nepatrná, stoupá při vyšších teplotách.

- rekrytalizační teplota zinku je nízká, proto zinek tvářený za studena pozvolna ztrácí získané zpevnění i za normální teploty. Zpevnění lze dosáhnout jen tehdy, pracujeme-li malými úběry, kdy se materiál příliš neohřívá.
- tečení zinku souvisí také s nízkou rekrytalizační teplotou. Zatížení 20 MPa způsobuje trvalé prodloužení zinkového plechu. Na rychlosti tečení má velký vliv teplota. Méně čisté druhy zinku se prodlužují pomaleji než čisté. Zvýšením teploty z 20 na 60 °C vzroste rychlost tečení stonásobně.
- odlitý zinek není za pokojové teploty tvárný. Teprve po zahřátí na 100 až 150 °C lze zinek dobře válcovat nebo průtlačně lisovat. Další tváření je pak možné i za pokojové teploty.
- tepelná roztažnost u jednokrystalu při teplotě 20 až 100 °C je ve směru hlavní osy $63,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a kolmo k tomuto směru jen $14,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. U polykrystalinního útvaru je tepelná roztažnost mezi těmito hodnotami. U nejčistšího zinku ve stavu litém je tepelná roztažnost až do 300 °C téměř lineární a součinitel činí průměrně hodnotu $39,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Vlivem různé orientace krystalů, má tvářený kov v každém směru jinou hodnotu tepelné roztažnosti závislou na způsobu a směru tváření.
- tvrdost jednokrystalu je hodnotou rovněž značně anisotropní. Kolmo k základně je nejmenší a kolmo k hlavní ose největší. Kolmo k základně je nejmenší a kolmo k hlavní ose největší. U polykrystalinního kovu je závislá na jemnosti krystalisace. Nejčistší zinek má v litém stavu tvrdost podle Brinella při 20° asi 31 a za vyšších teplot rovnoměrně klesá asi o 13,5 jednotek na 100°. U zinku menší čistoty je tvrdost větší a může stoupnout až přes 50. Tvářením se tvrdost mění obdobně jako pevnost a u čistého kovu může dosáhnout nejvýše 45.
- pevnostní hodnoty se určují obtížně, neboť výsledky jsou závislé na rychlosti zkoušení a ovšem také na jemnosti krystalisace. U jednokrystalu se následkem vzniku jen jediné soustavy surných rovin může i při stejném provádění zkoušky měnit pevnost a mez průtažnosti v různých směrech až v poměru 1 : 7 a tažnost od nuly až do 300 %. U litého kovu jsou pevnostní vlastnosti závislé na textuře. Ve směru sloupcových krystalů bývá pevnost 50 až 550 MPa a kolmo k nim kolem 15 MPa. Tažnost litého kovu je nepatrná. Při ekvixiálních krystalech, byla nalezena pevnost 33 MPa a u různých druhů technického zinku se shledáváme s hodnotami od 30 do 80 MPa. Tvářením za

studena se mez pružnosti a pevnost nejprve mírně zvětšuje, kdežto silnějším tvářením zase klesá, což je způsobeno rekrytalizací a texturou od tváření. Tvářený a vyhřátý kov čistoty nad 99,5 % má při jemné krystalizaci pevnost 110 až 130 MPa. Mírným tvářením se dá zvětšit asi na 150 až 180 MPa, kdežto po tváření intenzivnějším může klesnout zase na hodnotu kovu vyhřátého. Při hrubé krystalizaci se může pevnost zmenšit na hodnoty až poloviční. Mez průtažnosti činí zhruba polovinu pevnosti. Tažnost se tvářením značně zvětšuje a může nabýt ve vyhřátém stavu hodnot 50 až 60 %. Obyčejný hutní zinek má v tvářeném stavu pevnost větší, 200 až 300 MPa i více, ale tažnost jen 15 až 30 %.

- vliv rychlosti zkoušení na tyto vlastnosti možno stručně vyjádřit tak, že se při rychlém trhání pevnost mírně zvětšuje, kdežto tažnost může velmi podstatně klesnout, třeba na pouhých 3 %. Za vyšších teplot pevnost dosti rychle klesá, kdežto tažnost zůstává téměř nezměněna. Další komplikací je, že se pevnost tvářeného kovu delším ležením samovolně zmenšuje vlivem rekrytalizace. Všechny tyto okolnosti jsou příčinou, že je u zinku správné a reprodukovatelné určení mechanických vlastností neobyčejně obtížné.

- smrštivost je dosti značná, činí 1,7 %, ale zinek dává velmi čisté a ostré odlitky. Technicky se však tato vlastnost dá těžko využít, neboť odlitky mají příliš špatné mechanické vlastnosti.

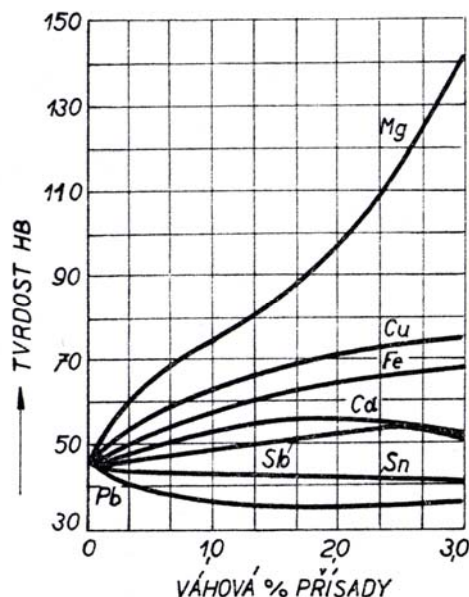
- čistý zinek výborně odolává korozi, protože se vlivem působení atmosféry povléká tenkou vrstvou zásaditého uhličitanu zinečnatého, který jej dokonale chrání před další korozi. Protože je uhličitan zinečnatý jen nepatrně rozpustný ve vodě, je zinek odolný i vůči jejímu vlivu. Záleží však na jejím složení, zinek velmi dobře odolává tvrdé a mořské vodě. Naproti tomu voda destilovaná i různé druhy vod agresivních ho porušují. Také vodní pára působí zhoubně a zinek ani jeho slitiny nejsou pro jakékoli parní zařízení použitelné. Kyselinám zinek nevzdoruje vůbec, rozrušuje se i slabými organickými kyselinami. Z látek organických jsou zinku neškodné alkohol, benzin, benzol, oleje apod., nevzdoruje však pivo, vínu a většinu potravin.

- vliv nečistot na vlastnosti zinku

Značně škodlivé jsou především olovo, železo a cín. I méně se vyskytující nečistoty jako vizmut, antimon, křemík a arzén škodí zinku. Vliv nečistot na tvrdost zinku je patrný z obrázku 2. 3. Tisíciny procenta olova, cínu

a kadmia způsobují intenzivní mezikrystalickou korozi. Proto se na přípravu zinkových slitin a při tavení čistého zinku používají jen velmi čisté vsázkové materiály. Ostatní vlastnosti zinku jsou ovlivňovány různě.

- v tabulce 2- 1 jsou uvedeny nejdůležitější vlastnosti čistého zinku



Obr. 2. 3 Vliv různých prvků na tvrdost zinku

Tab 2- 1 Hodnoty vybraných vlastností čistého zinku

| | |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| Protonové číslo Z | 30 |
| Relativní atomová hmotnost Ar | 65,38 |
| Hustota ρ | 7140 kg.m ⁻³ |
| Mez pevnosti v tahu σ_{Pt} | 120MPa |
| Tažnost A | 60% |
| Teplota tání t_t | 419 °C |
| Měrná elektrická vodivost γ | 18,3.10 ⁶ S/m |
| Měrná tepelná vodivost λ | 113W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| Tvrdost | 31 HB |
| Bod varu | 907 °C |

2.2. Slitiny zinku [2]

Zinek se slévá s velmi mnoha kovy a skoro všechny slitiny se vyznačují v litém stavu značně jemnější krystalisací než zinek čistý. Proto mají také většinou lepší mechanické vlastnosti. V tuhém stavu se v zinku nerozpouští ve větší míře žádný kov, což je v souvislosti s jeho krystalisací. Rovnovážné diagramy se všemi kovy skupiny T (tranzitní: Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V, W, Pt, Al, Cu, Mg) a také s mnoha kovy skupiny B(C, Si, B, Ge, As, Se) jsou velmi složité s množstvím intermediárních fází. Přísada výše tajících kovů skupiny T k zinku způsobuje velmi rychlé stoupání tavičí teploty. Všechny tyto okolnosti jsou příčinou, že zinkové slitiny (slitiny s převládajícím zinkem), mohou mít jen malé množství přísad a že je výběr přísadových kovů omezený. Zejména pak ke tváření jsou zinkové slitiny málo vhodné. Prakticky se osvědčily jedině slitiny s hliníkem, mědí nebo kombinací obou, případně se zcela malými přísadami hořčíku. Vedle toho se ve slitinách ojediněle vyskytuje mangan, vápník, lithium.

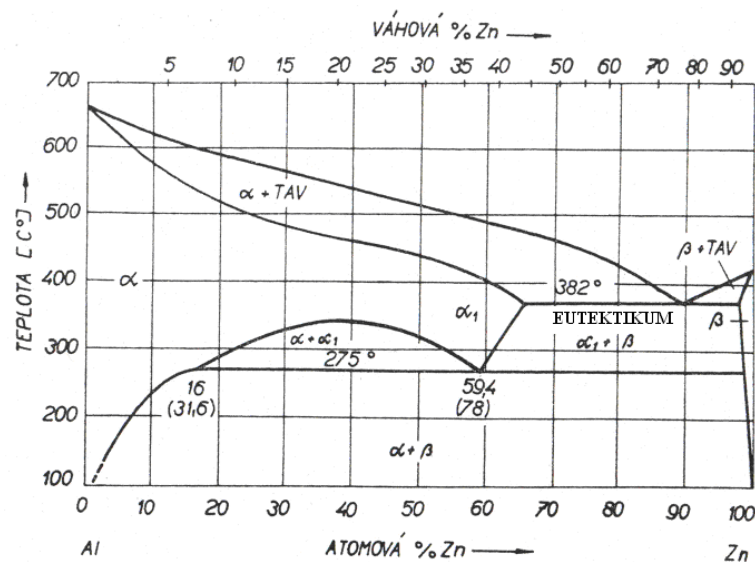
2.2.1 Soustava Zn – Al,

Oba kovy jsou v kapalném stavu dokonale rozpustné, viz obr. 2.4. V tuhém stavu je rozpustnost hliníku v zinku omezená, ale v hliníku se zinek rozpouští ve značném množství. Za eutektické teploty je ve fázi β 1 % Al, za normální teploty jen asi 0,05% Al. Při eutektické teplotě 382°C se tavenina rozpadá na eutektikum $\alpha_1 + \beta$. Při eutektoidní teplotě 275 °C dochází k eutektoidní přeměně $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$. Rozmezí této eutektoidní přeměny je od 31,6 do 78 % Zn. V tomto koncentračním rozmezí jsou nad eutektoidálou dvě fáze α_1 a α , obě kubické, plošně centrované s přibližně stejnými mřížkovými parametry.

Eutektoidní rozpad $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$ má velký význam u slitin litých pod tlakem, kde velká rychlost ochlazování má vliv jednak na vlastní eutektoidní přeměnu, a jednak, a to v mnohem větší míře, na rozpad přesyceného roztoku $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$ po ochlazení. Rozpad $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$ je doprovázen kontrakcí.

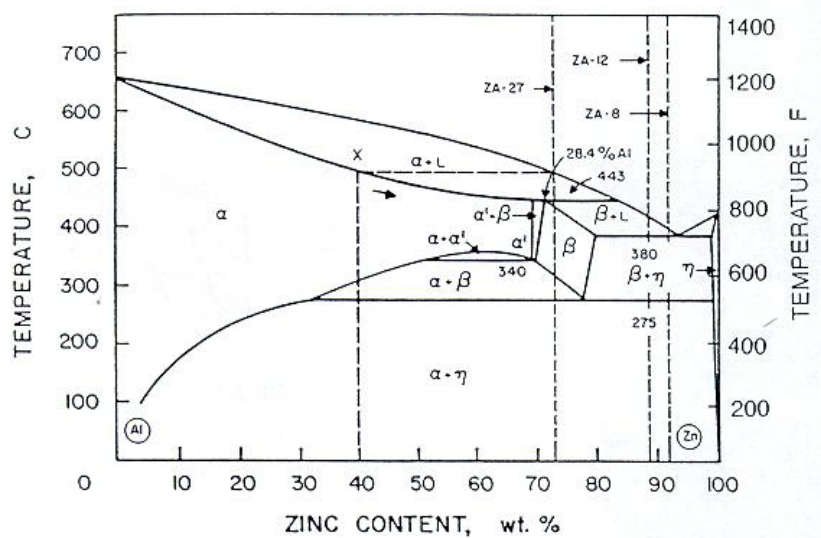
Jak je zřejmé, mají slévárenské slitiny přibližně eutektické až nadeutektické složení a tuhnutí obvykle začíná vylučováním primární fáze α - Al. Nejnižší tavicí teplotu a nejužší interval tuhnutí mají přibližně eutektické slitiny s obsahem kolem 4 až 5 % Al. Čím vyšší je obsah hliníku, tím vyšší je teplota likvidu a také je širší pásmo tuhnutí. Vedlejšími přísadovými prvky jsou zejména měď a hořčík.

Měď, stejně jako hliník, zmenšuje velikost zrna, zvyšuje mechanické vlastnosti slitin, zvláště pevnost, tažnost a rázovou houževnatost a zlepšuje zabíhavost slitin. Při obsahu nad 0,7 % Cu se zlepšuje odolnost proti korozi. Ve slitinách bývá obsah mědi v rozmezí 0,5 - 3 % Cu. Hořčík již ve velmi malém množství zvyšuje pevnost a kompenzuje škodlivý vliv cínu, olova a kadmia. Obsah hořčíku bývá 0,01 - 0,03 % Mg.



Obr. 2.4 Rovnovážný diagram Zn – Al [2]

Jak je z obr. 2.4 a 2.5 patrné, rovnovážný diagram Al – Zn na obr. 2.4 je jednodušší, naopak rovnovážný diagram obr. 2.5 je ve střední partii bohatší na další fáze, které více charakterizují chování této soustavy. Jsou to např. fáze β , α' . Také označení některých fází v těchto digramech neodpovídá. Odlišné jsou fáze, které představují označení tuhého roztoku bohatého na zinek.



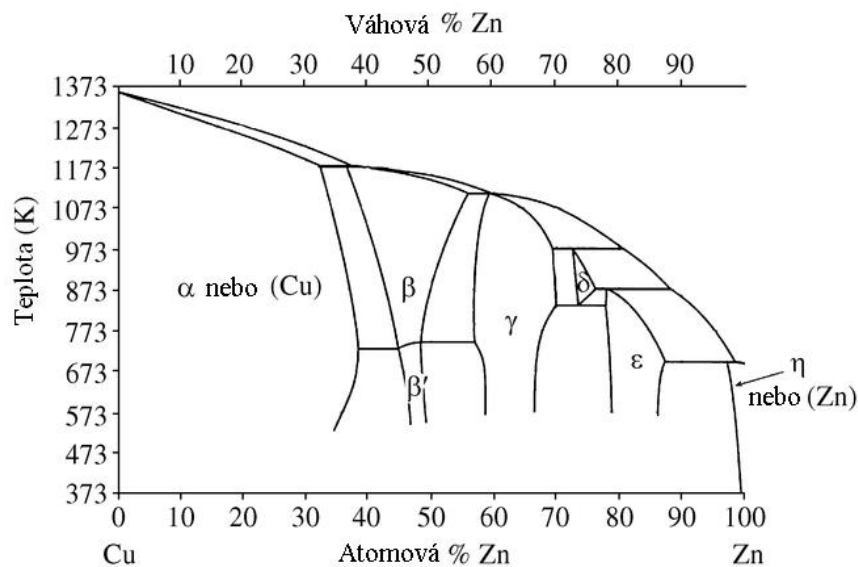
Obr. 2.5 Rovnovážný diagram Zn – Al [3]

V rovnovážném diagramu obr. 2.4 je tato fáze značena β a v rovnovážném diagramu na obr. 2.5 jako η . Pro řešení mé diplomové práce je tedy lepší se řídit dle diagramu 2.5. Jak je patrné z tohoto obrázku pod teplotou 275 °C se nachází α a η . Fáze α , která též odpovídá i diagramu na obr. 2.4, je bohatá na hliník a krystalizuje v plošně středěné krystalické soustavě. Fáze η (značená na obr. 2.4 jako β) je to v podstatě „matrice“, která je bohatá na zinek. Krystalizuje v hexagonální nejtěsnější soustavě. Nad teplotou 275 °C, viz obr. 2.5, pravá část diagramu se nachází dvě fáze β a η . Při eutektické teplotě 380 °C z homogenní taveniny vzniká fáze β a η .

Významnější pro charakteristiku fázových přeměn soustavy Zn – Al – Cu je ternární diagram této soustavy ze kterého lze určit fáze, které odpovídají slitině ZnAl₄Cu₃. Chemické složení této slitiny odpovídá bodu, který se nachází v první dolní části ternárního diagramu, viz obr. 2.7. Fáze η i v tomto diagramu odpovídá tuhému roztoku, který je bohatý zinek. Také fáze α odpovídá tuhému roztoku bohatému na hliník. Fáze ε je chemická sloučenina CuZn₄, která krystalizuje v hexagonální nejtěsnější soustavě. Fáze η, ε a α jsou stabilními fázemi pod eutektoidní teplotou. Fáze β, η a ε jsou stabilní nad eutektoidní teplotou.

2.2.2 Soustava Zn – Cu,

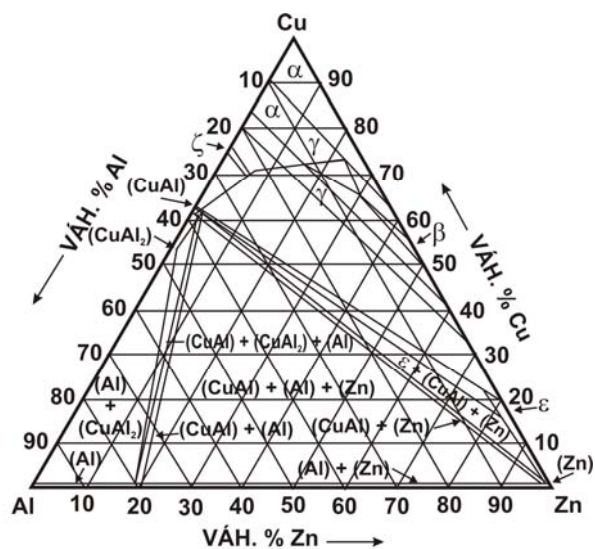
Na rozdíl od hliníku, zvyšuje přísada mědi teplotu tání zinku viz obr. 2.6. Po peritektické přeměně při teplotě 424 °C stoupá křivka likvidu prudce vzhůru. Ve struktuře technických slitin Zn - Cu, které obsahují maximálně asi 4% Cu, jsou vedle sebe tuhé roztoky $\eta + \varepsilon$. Rozpustnost mědi v krystalech se s klesající teplotou zmenšuje a probíhající segregace souvisí s objemovými změnami, podobně jako u slitin Zn-Al. Žiháním při teplotě asi 80 až 100 °C s následujícím volným ochlazením je možno objemové změny zmenšit na minimum.



Obr. 2.6 Rovnovážný diagram Zn - Cu

2.2.3 Soustava Zn-Al-Cu

Tato ternární soustava je základem většiny slévarenských slitin zinku, které se označují pod obchodním označením ZAMAK. Na obr. 2.7 je uvedena ternární soustava Zn-Al-Cu.



Obr. 2.7 Rovnovážný diagram Zn-Al-Cu, [2]

Jak je z obr. 2.7 patrné, při teplotě ternárního eutektika 375 °C jsou v rovnováze čtyři fáze, viz tab 2 - 2.

Tab 2 – 2 Fáze termální soustavy Zn-Al-Cu

| | | |
|----------------------------|----------|-----------|
| Kapalná | 7 % Al | 3,9 % Cu |
| Tuhý roztok bohatý na Zn | 1,3 % Al | 2,9 % Cu |
| Tuhý roztok bohatý na Al | - | 1,8 % Cu |
| Fáze ε Cu - Zn | 1,4 % Al | 15,2 % Cu |

Při nižších teplotách se fáze bohatá hliníkem rozpadá. Vliv mědi na tento rozpad není znám. Rozpustnost mědi a hliníku v tuhém zinku od eutektické teploty klesá na 0,9 % Al a 1,9 % Cu při 274°C. Ternární slitiny mají, podobně jako slitiny Al - Zn, sklon ke stárnutí. Jeho podstatou je probíhající precipitace a segregace fází vedoucí k objemovým změnám. Třebaže jde o důležitý diagram, není zcela prostudován do podrobností.

Také další prvky mají vliv na slitiny zinku, jako např.:

Hořčík se v tuhém stavu rozpouští v zinku jen nepatrně. Větší jeho přísady jsou v každém směru škodlivé, neboť způsobují rychlé stoupaní tvrdosti, křehkosti a zhoršování slévatelnosti. Výhodná je pouze zcela malá přísada. Obvykle ne větší než 0,05%, která způsobuje stabilitu mnohých slitin a potlačuje jejich interkrystalickou korozi.

Lithium se v tuhém zinku rozpouští jen zcela nepatrně. Po ztuhnutí činí rozpustnost asi 0,1% a klesá za obvyčejné teploty, čím zvyšuje lithium rychle pevnost a tvrdost, ale snižuje houževnatost zinku na nepatrné hodnoty. Prakticky jsou proto výhodné jen minimální přísady. Na příklad přidáním 0,01% Li se značně zvětší pevnost plechu.

Mangan, jeho krystalizační poměry u slitin zinku jsou velmi složité s tím, že vzniká velké množství velmi křehkých fází, čímž větší množství přísady tohoto prvku nemá technický význam. Při teplotě tání činí rozpustnost nejvýše 0,25% a za obvyčejné teploty klesá pod 0,1%. Manganu možno s užitkem přidávat nejvýše do 1%, čímž se dosáhne mírné zlepšení pevnostních i jiných vlastností.

2.2.4 Průmyslové slitiny zinku

Slitiny zinku Zn-Al typu Zamak, z německého Zink, MAgnesium, Kupfer = zinek, hořčík, měď. Tyto slitiny mají stejný obsah hliníku (3,5 až 4,3 % Al), liší se rozdílným množstvím přísadových prvků, především mědi (0 až 3,2 % Cu) a hořčíku (0,02 až 0,06 % Mg). Tyto zinkové slitiny jsou v dnešní době nejpoužívanější. Při výrobě těchto

slitin se využívá zinku s čistotou 99,995 %. Slitiny Zamak jsou oblíbeny především pro své vynikající slévárenské vlastnosti. Používají se hlavně pro aplikace tlakového lití do přehřáté komory, s vysokými požadavky na mechanické vlastnosti, povrchovou úpravu, tvarovost, přesnost tolerancí a schopnost odlít velmi tenkých stěn. Přehled typů slitin Zamak viz tab 2 -3,

Zájem o používání této slitiny zinku spočívá také v porovnání výborných fyzikálních a mechanických vlastností a nízkých tavicích - výrobních nákladů, což splňuje potřeby pro střední a velké série odlitků u tlakového lití. Mezi hlavní výhody se řadí velká pevnost a tvrdost, vysoká rozměrová přesnost a stabilita, dlouhodobá rozměrová stálost, vynikající tenkostěnná způsobilost, vynikající elektrická měrná vodivost, vysoká tepelná vodivost, schopnost tváření za studena, výjimečná odolnost proti korozi (využití na pokovování a konečné úpravy), konečné charakteristické rysy vysoké kvality, cenově levná surovina a plná recyklovatelnost.

Tab 2 -3 Přehled slitin Zn-Al typu Zamak [4]

| Název | ČSN | EN | Složení | Jiné názvy |
|------------------|---------|--------|-----------------------------------|------------|
| ZAMAK 3 (Zn 400) | 42 3558 | ZP0400 | ZnAl ₄ | ZL3/ZL0400 |
| ZAMAK 5 (Zn 410) | 42 3560 | ZP0410 | ZnAl ₄ Cu ₁ | ZL5/ZL0410 |
| ZAMAK 2 (Zn 430) | 42 3562 | ZP0430 | ZnAl ₄ Cu ₃ | ZL2/ZL0430 |

Zamak 3 je nejběžnější slitina pro tlakové lití do teplé komory. Jeho vynikající rovnováha žádoucích fyzických a mechanických vlastností, výborná slévatelnost a dlouhodobá rozměrová stálost jsou důvodem proč je přibližně 70% všech ZnAl odlitků vyrobeno z této slitiny. Vyznačuje se kromě odolnosti proti korozi i vynikající obrobitelností a leštitelností. Zamak 3 je veden jako "standard" dle kterého jsou hodnoceny další zinkové slitiny v rámci tlakového lití.

Zamak 5 je srovnatelný se slitinou Zamak 3, ale je obecně používán tam kde je požadována vyšší pevnost a tvrdost a kde rozměrová stálost není tak důležité kritérium. Zamak 5 obsahuje přídavek 1% mědi (Cu) která způsobuje okrajově vyšší pevnost v tahu, zvětšenou tvrdost a lepší korozní odolnost. Slitina má menší rozměrovou stabilitu a tažnost.

Zamak 2 vykazuje nejvyšší pevnost a tvrdost. Relativně vysoký obsah mědi (3%) způsobuje, že jeho pevnost je asi o 20% větší než u Zamak 3 a téměř o 10% větší než u Zamak 5. Vysoký obsah mědi zároveň také podporuje dlouhodobé stárnutí, což má za následek, že stálost rozměrových a mechanických vlastností není tak dobrá jako u slitin Zamak 3 a 5. Tyto změny zahrnují hlavně lineární kontrakci a snížení vrubové houževnatosti. I přesto si udržuje vyšší úroveň pevnosti a tvrdosti a stabilitu charakteristických vlastností slitiny. Obsah 3% Cu slitinu prodražuje a proto je použití této slitiny omezeno na aplikace vyšších nároků (vyšší pevnost v tahu, vyšší tvrdost a větší odolnost korozi). Zamak 2 je jako jediná kromě tlakového lití užívaná i pro odstředivé lití.

Chemické složení jednotlivých slitin zinku viz. tab 2 - 4, přehled mechanicko-fyzikálních vlastností viz. tab 2 - 5.

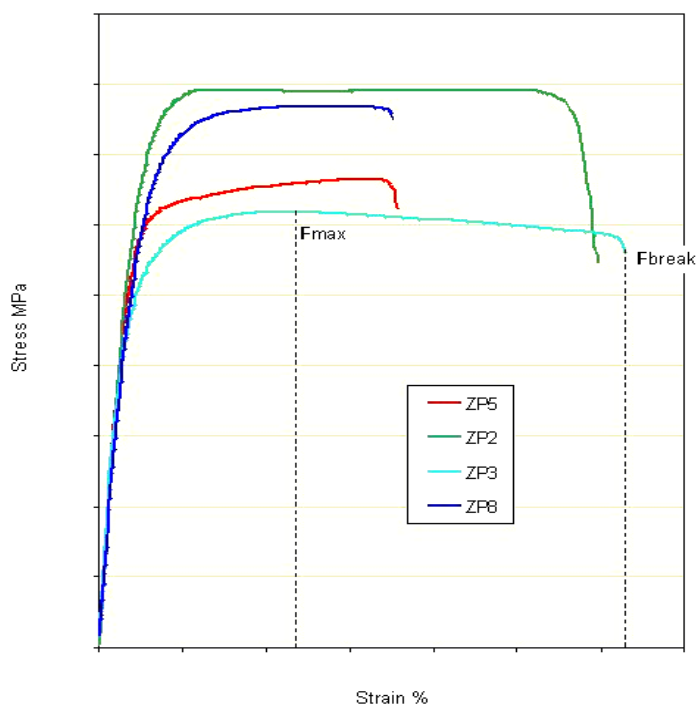
Tab. 2 -4 Chemické složení [hmot. %] slitin zinku pro tlakové lití dle ČSN [4]

| Název | Složení | Al | Cu | Mg | Fe max. | Pb + Cd max. | Sn max. |
|---------|----------|-----------|------------|-------------|------------|--------------|------------|
| ZAMAK 3 | ZnAl4 | 3,9 – 4,3 | 0,1 | 0,02 – 0,05 | 0,075 | 0,009 | 0,001 |
| ZAMAK 5 | ZnAl4Cu1 | 3,9 – 4,3 | 0,75– 0,25 | 0,02 – 0,05 | 0,075 | 0,009 | 0,001 |
| ZAMAK 2 | ZnAl4Cu3 | 3,5 – 4,3 | 2,4 – 3,2 | 0,03 – 0,06 | 0,075 | 0,009 | 0,001 |

Tabulka 2-5 hodnoty mechanicko – fyzikálních vlastností slitin zinku dle ČSN [4]

| Vlastnost | Rozměr | ZnAl4 42 3558 | ZnAl4Cu1 42 3560 | ZnAl4Cu3 42 3562 |
|---|--------------------------------------|--|-----------------------|--|
| Hustota | kg.m ⁻³ | 6600 | 6700 | 6800 |
| Interval tuhnutí | °C | 386-380 | 386-380 | 390-379 |
| Maximální teplota přehřátí | °C | 440 | 450 | 440 |
| Smrštění při tuhnutí od teploty 470°C | % | 1,17 | 1,17 | 1,17 |
| Střední izobar. součinitel délkové roztažnosti (20-100°C) | K ⁻¹ | 27,4.10 ⁻⁶ | 27,4.10 ⁻⁶ | 27,4.10 ⁻⁶ |
| Střední měrné teplo (20-100°C) | J.kg ⁻¹ . K ⁻¹ | 400 | 400 | 400 |
| Střední měrná tepelná vodivost (70-140°C) | W.m ⁻¹ . K ⁻¹ | 11,3 | 10,9 | 10,5 |
| Měrná elektrická vodivost při 20°C | S.m ⁻¹ | 15-16 | 15 | 14,5-15 |
| Teplotní koeficient el. odporu (0-100°C) | - | 0,0038 | 0,0035 | 0,0033 |
| Nejnižší mez kluzu 0,2 v tahu | MPa | 200-230 | 220-250 | 170-200 ¹⁾ 200-230 ²⁾ |
| Nejnižší pevnost v tahu | MPa | 245 | 275 | 215 ¹⁾ 235 ²⁾ |
| Nejnižší tažnost A ₅ | % | 3-6 | 2-5 | 0,5-2 ¹⁾ 1-3 ²⁾ |
| Nejnižší tvrdost podle Brinella | - | 70 | 85 | 100 |
| Modul pružnosti v tahu | MPa | 127 500 | 127 500 | 127 500 |
| Pevnost v tlaku | MPa | 412 | 598 | - |
| Pevnost ve střihu | MPa | 216 | 275 | - |
| Mez únavy při 10 ⁸ cyklů | MPa | 49 | 54 | - |
| ¹⁾ pro odlitky lité do pískových forem | | ²⁾ pro odlitky lité do kovových forem | | |

Na obr. 2. 8 je znázorněno porovnání meze pevnosti v tahu a tažnosti jednotlivých zinkových slitin odlitých tlakově. Zkušební vzorky, byli ploché o tloušce 1,5 mm, ochlazené na vzduchu, testovací teplota 20 °C, testovací rychlost 10 mm/min, Lo = 70 mm, testováno 8 týdnů po odlití.



Obr. 2. 8 Porovnání meze pevnosti v tahu a tažnosti.

ZP5 - ZAMAK 5 (Zn 410)

ZP2 - ZAMAK 2 (Zn 430)

ZP3 - ZAMAK 3 (Zn 400)

ZP8 - ZA8

Slitiny Zn-Al typu ZA, jejich rozvoj začal počátkem devadesátých let minulého století. Přehled základních typů zinkových slitin Zn-Al typu ZA viz tab 2- 6. Slitiny série ZA mají značně odlišné vlastnosti než standardní zinkové slitiny Zamak. Slitiny se liší hlavně ve složení, mechanických vlastnostech a slévatelnosti. Slitiny ZA v porovnání se slitinami zinku typu Zamak se vyznačují vysokou pevností, tvrdostí, vysokou odolnost proti deformaci a namáhání při zvýšených teplotách. Jejich odolnost proti opotřebení je často lepší než u standardních slitin bronzů. Při všech těchto vlastnostech si stále zachovávají dobrou obrobiteľnosť. Slitiny ZA jsou určeny především pro tlakovém lití do studené komory, ale v určitých případech se využívají i pro gravitační lití (pískové a trvalé formy). V tab 2 - 7 je přehled chemického složení těchto slitin v tab 2 - 8 pak přehled hodnot mechanických vlastností

Tab. 2- 6 Přehled slitin Zn-Al typu ZA

| Název | Složení | Jiné názvy |
|-------|-----------|--------------|
| ZA8 | ZnAl8Cu1 | ZL8/ZL0810 |
| ZA12 | ZnAl12Cu1 | ZL12/ZL01110 |
| ZA27 | ZnAl27Cu2 | ZL27/ZL02720 |

Tab. 2- 7 Chemické složení slitin zinku označovaných ZA dle ASTM B669 [4]

| Chemické složení [hmot. %] | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|-------------|---------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Označení | Cu | Al | Mg | Fe max. | Pb max. | Cd max. | Sn max. | Zn |
| ZnAl 8 | 0,80 - 1,30 | 8,00 - 8,80 | 0,015 - 0,030 | 0,10 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | Zbytek |
| ZnAl 12 | 0,50 - 1,25 | 10,5 - 11,5 | 0,015 - 0,030 | 0,75 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | Zbytek |
| ZnAl 27 | 2,00 - 2,50 | 25,0 - 28,0 | 0,010 - 0,020 | 0,10 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | Zbytek |

Slitina ZA 8 je jedinou mezi slitinami ZA, kterou lze odlévat také na strojích s teplou komorou. Slitiny ZA8 bez ohledu na metodu lití mají vynikající mechanické vlastnosti, hlavně odolnost proti tečení (zvláště při zvýšených teplotách), pevnost v tahu a tvrdost. Dále má tento typ slitiny vynikající rozměrovou stálost a povrchovou kvalitu, proto se slitiny ZA8 používají pro přetížené části, které podléhají zvýšeným teplotám a uplatňují se tam, kde klasické slitiny zinku nemohou být použity.

Slitiny ZA12 a ZA27 mohou být odlévány tlakovým litím pouze do studené komory. Větší uplatnění má slitina ZA12, která je také mezi slitinami typu ZA nejvíce preferována pro gravitační lití, kdy se uplatňuje při malosériové výrobě odlitků. Je určena pro složité tvary odlitků vyžadující složitá jádra a odlitky větších rozměrů. Slitiny ZA12 a ZA27 jsou zvláště vhodné k malo a středně sériové výrobě odlitků litých pod tlakem. Bez ohledu na metodu lití, tyto ZA slitiny vykazují vysoké mechanické vlastnosti, vysokou odolnost proti deformaci a výkonnost ve zvýšených teplotách ve srovnání se slitinami zinku typu Zamak. Mezi další výhody patří dobrá obrobitelnost a malá pórovitost odlitků.

Tab 2- 8 Přehled hodnot mechanických vlastností slitin zinku typu ZA [11]

| | | R_m [MPa] | R_{p0,2} [MPa] | A₅ [%] | HB | E [MPa] | Nárazo-vá práce [N.m] | Hustota [kg.m ⁻³] | Teplota tavení [°C] |
|---------------------|---------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------|-------------------|----------------------------------|---|--------------------------------|
| Zn- Al8 | Písek | 248-275 | 193-200 | 1-2 | 85-90 | 85000 | 17-24 | 6300 | 375-404 |
| | Kokila | 220-255 | 190-200 | 1-2 | 85-90 | | - | | |
| | Tlak. lití | 360-385 | 280-300 | 5-10 | 95- 105 | | - | | |
| Zn- Al12 | Písek | 275-310 | 206-213 | 1-3 | 105- 125 | 82500 | 23-30 | 6000 | 375-432 |
| | Kokila | 310-345 | 213-220 | 2-5 | 105- 125 | | - | | |
| | Tlak. lití | 390-415 | 310-330 | 4-7 | 95- 105 | | - | | |
| Zn- Al27 | Písek | 400-440 | 338-345 | 3-6 | 110- 120 | 75000 | 34-54 | 5000 | 375-487 |
| | Kokila | 310-325 | 255 | 8-11 | 90- 100 | | 47-74 | | |
| | Tlak. lití | 405-440 | 360-380 | 1-2 | 110- 120 | | - | | |

Slitiny zinku pro gravitační lití, [4], na rozdíl od slitin typu ZnAl4 pro tlakové lití, které jsou podeutektické, mají slitiny používané pro gravitační lití do pískových, grafitových nebo keramických forem (skořepin) nadeutektickou koncentraci hliníku (8 až 27 hm. %). V případě potřeby je lze použít i pro tlakové lití. Tyto slitiny mají výborné slévárenské vlastnosti, při jejich tavení a odlévání není třeba krycí strusky, ani odplynění. Přehled chemického složení slitin zinku pro gravitační lití je znázorněn v tab 2- 9. Vykazují mechanické vlastnosti jako slitiny pro tlakové lití. V současné době se z těchto slitin nejvíce používá slitina ZA 12.

Tabulka 2- 9 Chemické složení [hm. %] slitin zinku pro gravitační lití dle ASTM

| Označení | Cu | Al | Mg | Fe _{MAX} | Pb _{MAX} | Cd _{MAX} | Sn _{MAX} | Zn |
|-----------|----------|-----------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| ASTM B669 | | | | | | | | |
| ZA 8 | 0,8-1,3 | 8,0-8,8 | 0,015-0,03 | 0,10 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | zbytek |
| ZA 12 | 0,5-1,25 | 10,5-11,5 | 0,015-0,03 | 0,75 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | zbytek |
| ZA 27 | 2,0-2,5 | 25,0-28,0 | 0,01-0,02 | 0,10 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | zbytek |

Slitiny zinku pro méně obvyklé metody lití, [4], tyto slitiny zinku obvykle obsahují 4,75 až 5,5 hmot. % hliníku a malé množství mědi a křemíku. Jsou vhodné pro malé, tvarově složité odlitky s menšími nároky na pevnostní vlastnosti. Jsou rozměrově stálé a lze je odlévat méně běžnými způsoby.

2.3 Tavení a odlévání slitin zinku [5]

Vsázka : Nejdůležitější je čistota zinku se zřetelem na budoucí rozměrovou stabilitu a korozivzdornost. Pro výrobu slitin zinku obsahujících AI se vyžaduje čistota 99,99 % Zn. Pro výrobu slitin zinku s mědí se vychází z menší čistoty 99,975 % Zn. Jako vsázkové mědi se používá elektrolytická měď s čistotou minimálně 99,96 %. Používání nerafinované mědi pro obsah Bi a Pb nelze doporučit.

Aby se mohlo určit, kolik vratného odpadu je možno druhotovat do vsázky, musí se znát vliv přímíšenin a jejich maximální přípustné množství.

Ve slitinách zinku s obsahem AI jsou škodlivé olovo, kadmium, cín, vizmut a talium. Čím více AI obsahuje slitina zinku a čím méně mědi, tím nižší hladinu nečistot musí mít, tj. maximálně 0,008 %, pro tlakové lití se připouští o něco málo vyšší hladina nečistot, maximálně 0,012 %. Také obsah Mg v několika setinách procenta snižuje značně budoucí tvářitelnost slitin zinku. Hořčík rovněž ve slitinách zinku zvyšuje lámavost za tepla. Vizmut, talium, olovo, kadmium a cín zvyšují sklon slitin zinku k selektivní korozi.

Slitiny Zn s obsahem mědi jsou na tyto přímíšeniny méně citlivé. Obsahuje-li slitina zinku s mědí méně než 0,3 % AI, neobjeví se selektivní koroze, obsahuje-li tato slitina výše uvedené přímíšeniny. Olovo do 0,8 % nemá nepříznivý vliv na mechanické nebo fyzikální vlastnosti. Obsah kadmia je omezen na maximální hodnotu 0,02 %, jinak značně klesne vrubová houževnatost. Cín je vždy škodlivý a má se proto udržet jeho obsah pod 0,005 %, při vyšším obsahu cínu se slitiny zinku nedají válcovat. Železo nad 0,3 % způsobuje zkřehnutí. Obsah Mg nemá překročit 0,005 %, kdy velmi výrazně poklesne tažnost až na technicky nepoužitelnou mez při poněkud zvýšené pevnosti v tahu.

Tavení je zvykem provádět v tavicích kelímcích krytých víkem. Nejprve se roztaví 2/3 vsázky zinku, potom se přidává AI jako předslitina ZnAl, po roztavení se přidá zbytek zinku. Po zamíchání a prodlevě 3 až 5 minut se stáhne struska a odlévá se.

Čištění taveniny (chloridem zinečnatým, amonným, nebo chloridy alkalických zemin) se používá při přetavování značně oxidovaných vratných odpadů. Použitá tavidla

rozpouštějí kysličníky, avšak při velké ztrátě základního kovu (5 až 10 %); proto vsázky, které nejsou oxidované, je výhodnější tavit pod víkem, bez použití ochranných solí.

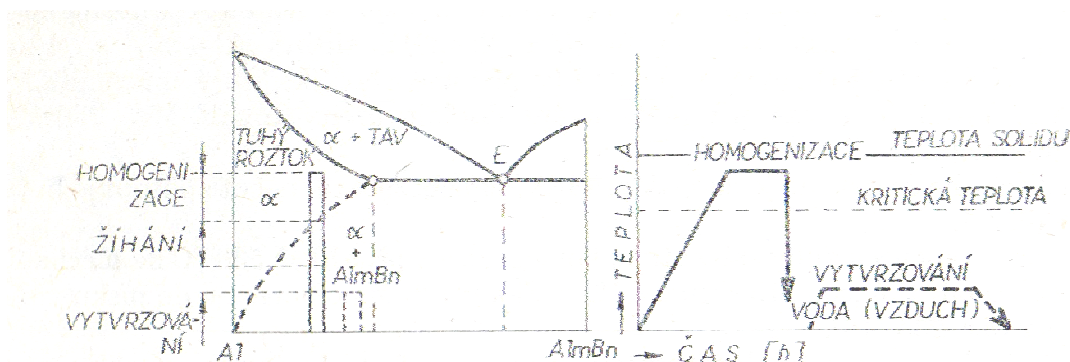
Při tekutém legování se vlévá roztavená předslitina CuAl do roztaveného zinku, dobře se promíchá a nechá ustát asi 15 minut, aby mohly vyplavat kysličníkové pleny na hladinu taveniny. Přehřátím slitina křehne, ve slévárnách se říká, že je „krátká“, což se projeví např. u tlakových odlitků zdrhovadel předčasnou lámavostí. Zdrhovadla, která přenášejí běžně tah 180 až 200 N, lámou se již při zatížení 120 N, jsou-li vyrobeny z „krátké“ slitiny. Proto je ve slévárnách zinku nutná automatická kontrola teploty taveniny v pecích, aby se zabránilo přehřátí.

2.4 Charakteristika precipitačního vytvrzování slitin [6], [7]

2.4.1 Vytvrzování neželezných kovů

Vytvrzování odlitků z neželezných materiálů patří ke kombinovanému tepelnému zpracování. Předpokladem pro toto tepelné zpracování je, že slitina má změnu rozpustnosti vytvrzované fáze, obvykle chemické sloučeniny, v tuhém stavu.

Vlastní vytvrzování neželezných kovů, se skládá nejprve z homogenizace, tzv. ohřevu nad křivku změny rozpustnosti a ochlazení (tzv. zakalení) do vody, oleje nebo na vzduchu. Příklad vytvrzování neželezných kovů (slitiny hliníku) viz obr. 2. 9.

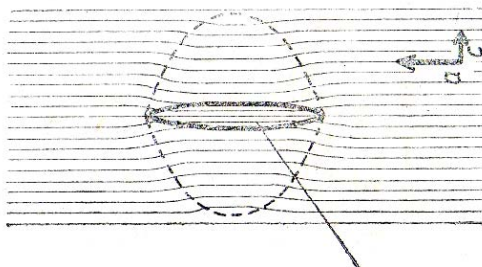


Obr. 2. 9 Schéma procesu vytvrzování slitin hliníku v rovnovážném diagramu a v časovém průběhu

Tímto zpracováním se potlačí vylučování chemické sloučeniny (Al_mB_n) a zůstane zachován přesycený (metastabilní) tuhý roztok, který je tvárný a houževnatý. V odlitkuvšak zůstává značné vnitřní pnutí.

Po homogenizaci a kalení se odlitky vytvrzují. Vytvrzování neboli stárnutí může probíhat přirozeně (samovolně) nebo uměle. Přirozené stárnutí probíhá za normální teploty většinou delší dobu než umělé stárnutí, ke kterému je zapotřebí zvýšené teploty 100 až 200 °C. Stárnutím se dosahuje zvýšené pevnosti a zároveň dobré tažnosti. Vnitřní pnutí v odlitcích se snižuje.

Princip vytvrzování je vysvětlován na základě teorie koherentnosti. Základní atom je větší než atom rozpouštěného prvku. Proto úměrně k množství přísazovaného prvku se zmenšuje mřížková konstanta tuhého roztoku. Precipitát, se vytvoří po několika hodinách za zvýšené teploty a má tetragonální strukturu s téměř stejnými parametry, jako má základní mřížka hliníku ve směru a,b. Ve směru c je však mřížka značně zmenšena, jak je patrné z obr. 2. 10.



Obr. 2.10 Změna parametru mřížky po vyloučení precipitátu

První operací při tepelném zpracování je ohřev materiálu na požadovanou teplotu, tzv. rychlost ohřevu. Z ekonomického hlediska by rychlost ohřevu měla být maximální, aby pro výrobní program stačilo menší množství pecí, pracovníků a snížila by se spotřeba energie na jednotku výrobku.

Rychlost ohřevu materiálu je však omezená faktory, např. tvarem a velikostí odlitku, tepelnou vodivostí a jakostí materiálu a také technickou možností dosáhnout v daném zařízení a prostředí požadovanou rychlost ohřevu.

Mimo tvaru odlitku je další veličinou která určuje rychlost ohřevu poměr povrchu odlitku k jeho celkovému objemu. V důsledku toho se např. koule ohřeje 3-krát a válec 2-krát dříve než deska. Za předpokladu, že průměr koule a průměr válce jsou stejné.

Způsob uložení odlitků v prostředí pece je dalším faktorem ovlivňující rychlost ohřevu. Odlitky by se měli v peci ukládat tak, aby přenos tepla byl co nejlepší, např. ukládání odlitků na sebe nebo vedle sebe není výhodné.

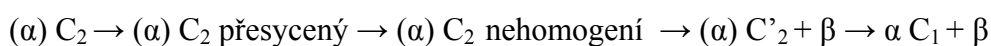
Tepelná vodivost materiálu je vnitřním faktorem ovlivňující rychlost ohřevu. Tepelná vodivost je přímo úměrná rychlosti ohřevu. Čím je tepelná vodivost materiálu lepší, tím se rychleji odlitky ohřejí.

Na začátku ohřevu odlitku není teplota v materiálu stejná. Povrch odlitku má větší teplotu než v jeho středu. Proto se povrchové vrstvi snaží roztáhnout, tomu však brání chladnější střed materiálu. Tím vzniká v povrchových vrstvách k tlakovému napětí a uvnitř objemu k tahovému napětí. Čím je rychlost ohřevu větší a tepelná vodivost materiálu daného odlitku menší, tím větší jsou i vnitřní napětí. Závisí také na tvaru a poměrech tloušťek stěn daného odlitku, proto se u složitějších odlitků volí nižší rychlost ohřevu. Z toho vyplývá, že se volí taková rychlost ohřevu, aby se nevyvolávala vnitřní pnutí.

2.4.2 Precipitace [8]

Rozpad přesyceného tuhého roztoku lze řídit tak, že tuhý roztok nedosahuje koncentrace blízké se rovnovážnému stavu (za současného vylučování nové fáze) během ochlazování z teplot nad křivkou změny rozpustnosti. Při vhodné rychlosti ochlazování, jejíž velikost je u různých soustav různá, lze potlačit fázové přeměny během ochlazování a tak zachovat tuhý roztok o původní koncentraci. Za normální teploty, na kterou se ochlazuje, je tento tuhý roztok přesycený, a tedy v nerovnovážném stavu. Rozpad tohoto nerovnovážného, značně přesyceného tuhého roztoku za poměrně nízkých teplot, kdy rychlost difúze je malá se označuje jako precipitace.

Precipitace má své zvláštní rysy. Důsledkem omezené difúze je, že nová fáze se nemůže vylučovat jen na hranicích zrn pro poměrně dlouhé dráhy difúze atomů přísady, kterou je tuhý roztok přesycen. Precipitace proto probíhá v celém prostoru zrna, i když také zde existují určité krystalické roviny, jež jsou pro tvorbu krystalů nové fáze energeticky nejvhodnější. Dalším důsledkem je, že velikost precipitujících částic je nepatrná a dispersnost částic (tzv. jejich rozměr a počet) je tím větší, čím je menší difuzní schopnost atomů přísady za dané teploty. Konečně, mezi původním a rovnovážným stavem existují přechodné nerovnovážné fáze. Základní schéma precipitace lze vyjádřit vztahem



kde β - označuje nerovnovážnou přechodovou fázi.

Pro koncentraci C'_2 platí: $C'_2 > C_2 > C'_1$

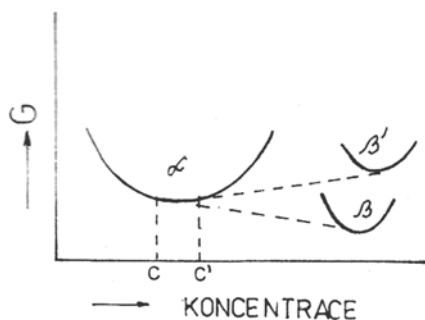
Při precipitaci se značně mění vlastnosti, což však umožňuje sledovat průběh precipitace a to zejména v počátečních stavech, kdy ještě nevznikají částice nové fáze.

Toto stadium, ve kterém jsou změny vlastností nejvýraznější a jež se označuje jako stadium předprecipitační, začíná tvorbou zárodků a končí vytvořením mezifázové hranice mezi matricí a krystalograficky definovanou částicí nové fáze.

2.4.3 Nukleace při precipitaci

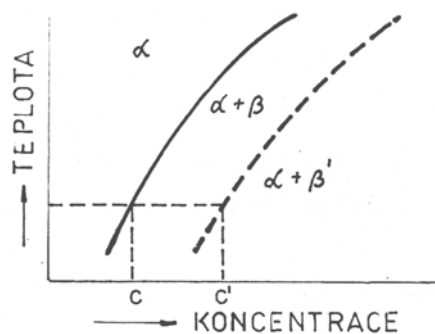
Precipitace za nízkých teplot začíná heterogenní tvorbou zárodků většinou koherentního druhu. Vlastní nukleaci předchází vznik koncentračních rozdílů v původně homogenním tuhém roztoku, kterým se stává z hlediska chemického složení heterogenním. Místa o vyšší koncentraci přísady jsou příznivá pro tvorbu zárodků nové fáze.

Vztahy Gibbsovy energie mezi původní fází α novou fází stabilní β a metastabilní fází β' jsou zřejmé z obr. 2. 11. Vyšší Gibbsovy energie metastabilní fáze β' vzhledem k fázi β lze považovat za důsledek nerovnovážné struktury anebo deformační energie spojené s deformací rovnovážné mřížky nové fáze při jejím přizpůsobení fázi původní.



Obr. 2. 11 Schéma Gibbsových energií fází α , β a β'

Mezní rozpustnost C' původního tuhého roztoku vzhledem k fázi β' je vyšší než rozpustnost C vzhledem k rovnovážné fázi β . Tuto skutečnost lze vyjádřit v rovnovážném diagramu další křivkou změny rozpustnosti vzhledem k nerovnovážné fázi β' viz obr. 2. 12, který vyznačuje teploty a koncentraci, při níž se tuhý roztok stává přesycen vzhledem ke koherentní fázi β' . Je-li soustava přechlazená mezi obě křivky, je možná pouze nekoherentní precipitace fáze β .



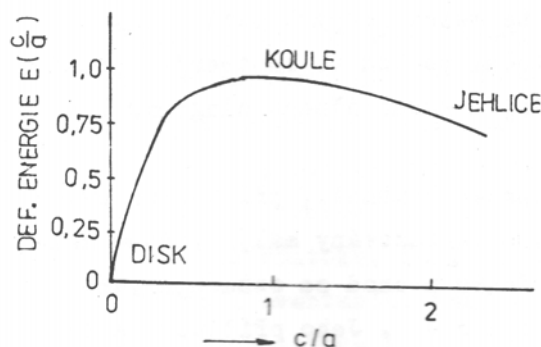
Obr. 2. 12 Schéma křivek určující změny rozpustnosti roztoku α vzhledem k rovnovážné (β) a nerovnovážné fázi (β')

Při ochlazení pod čárkovanou křivkou mohou vznikat koherentní precipitáty fáze β' tak rychle, jak rychlá je migrace atomů příslušného druhu. Je-li povrchová energie koherentní částice β' zanedbatelná, není zde problém tvorby zárodků nadkritické velikosti, a tedy tvorby fáze β' .

Důsledkem koherentní precipitace je určitý krystalografický vztah mezi precipitátem a matricí, který je většinou velmi jednoduchý, určité krystalografické roviny a směry obou fází jsou rovnoběžné. Pro jednotlivé případy precipitace je tedy důležitý charakteristický orientační vztah a hábit.

Na tvaru precipitátu má značný vliv také deformační energie, jejíž existence je nutným důsledkem tvorby precipitátu v tuhém prostředí. Vzájemným působením matrice a precipitátu vzniká vnitřní napětí, jehož důsledkem může být deformace té fáze, jejíž elastické kontrasty jsou nižší.

Obr. 2. 13 ukazuje grafickou závislost deformační energie elipsoidního precipitátu jako funkce jeho tvaru. Deformační energie podporuje tvorbu destičkovitých precipitátů. Přísluší jim minimální deformační energie, ale mají maximální povrch, a proto i maximální povrchovou energii. U zárodku tvaru koule je tomu opačně.

Obr. 2. 13 Deformační energie E elipsoidního precipitátu

Vytvrzování odlitků patří ke kombinovanému tepelnému zpracování slitin. Předpokladem pro toto tepelné zpracování je, že slitina má změnu rozpustnosti vytvrzovatelné fáze, obvykle chemické sloučeniny, v tuhém roztoku α a aby tato rozpustnost vykazovala výraznou závislost na teplotě.

Koherentní precipitací destičkovitých útvarů se značně zvýšenou koncentrací mědi v soustavě Al-Cu se v průběhu pochodu postupně zvětšují z původní tloušťky 2-3 atomových vrstev a délky asi 5 nm a jsou typické pro předprecipitační stadium. Označují se obvykle jako Guinierovy-Prestonovy zóny. Vedle, destičkovitých Guinierovy-Prestonových zón se tvoří u některých soustav (např. Ag-Zn) zóny kulovitého tvaru. Zóny vznikají v soustavách, ve kterých se matečná fáze stává nestabilní vůči malým fluktuacím energie.

Zóny a precipitáty zpravidla vznikají jako důsledek nezávislých pochodů, na které má velký vliv stav strukturních defektů. Vysoká hustota vakancí jako důsledek rychlého ochlazení ze zvýšené teploty rozpouštění nad křivkou změny rozpustnosti a její zmenšování za teplot precipitace mají vliv na rychlost difúze a tvorbu zón. Jako nukleační místa koherentních i nekoherentních precipitátů se často uplatňují dislokace. Proto plastická deformace výrazně ovlivňuje průběh vlastní precipitace.

2.4.4 Růst precipitátů

S růstem počtu a velikosti zárodků se atomy přísady v rostoucím rozsahu přemísťují na zárodky, koncentrace matric klesá a blíží se k rovnovážnému stavu.

Precipituje-li nová fáze ve tvaru poměrně velkých nekoherentních precipitátů, jejichž povrchová a deformační energie je zanedbatelná ve srovnání s chemickou G ,

rovnováhy se dosáhne, až koncentrace matrice odpovídá meznímu nasycení tuhého roztoku vzhledem k druhé rovnovážné fázi za dané teploty.

V případě velmi drobných precipitátů je jejich povrchová energie značná a jsou-li koherentní, je jejich deformační energie veliká a v těchto případech je efektivní hodnota mezní rozpustnosti vyšší (čárkovaná křivka v obr. 2. 12). Precipitační pochod se zastavuje, přesto že matečný tuhý roztok je vzhledem k údajům rovnovážného diagramu přesycen.

Růst částic nové fáze vede k postupnému hrubnutí, při kterém původně jemné a velmi početné precipitáty jsou nahrazovány malým počtem hrubých částic většinou kulovitěho tvaru. Tento pochod se označuje jako koalescence a koagulace. Jeho příčinou je ta okolnost, že G na atom nemůže být totožná pro všechny částice precipitátů. Mění-li se G vztažené na atom od částice k částici, matečný tuhý roztok určité koncentrace nemůže být v rovnováze se všemi. Je v rovnováze s průměrnými částicemi, ale je přesycen vzhledem k částicím o nižší G , které budou proto růst a naopak "nedosycen" vzhledem k částicím o vyšší G , jež se musí v něm rozpouštět. Gibbsova energie G na atom je neméně pro hrubé nekoherentní částice, které rostou, kdežto jiné druhy částic se rozpouštějí a tak umožňují růst hrubších částic při současném zmenšování mezifázové plochy a tím i energie mezifázových hranic.

Rychlost precipitace po vytvoření zárodků závisí na rychlosti přísunu atomů na zárodky, jež je dána rychlostí difúze atomů přísady v tuhém roztoku. Rostoucí částice odebírají svému okolí atomy přísady z postupně vzrůstající vzdálenosti. Částice ve tvaru tyčinek anebo plochých disků rostou rychleji než částice kulovitěho tvaru, protože mají větší poměr plochy povrchu k objemu. Konce tyčinek a okraje disků plynule rostou, protože zasahují do oblasti tuhého roztoku v podstatě neochuzeného o atomy přísady.

2.4.5 Zněna vlastnosti při precipitaci

Precipitace je doprovázena výraznými změnami vlastností slitiny. Je základem vytvrzování u nepolymorfních slitin, které zaručuje zvýšení tvrdosti a pevnostních hodnot.

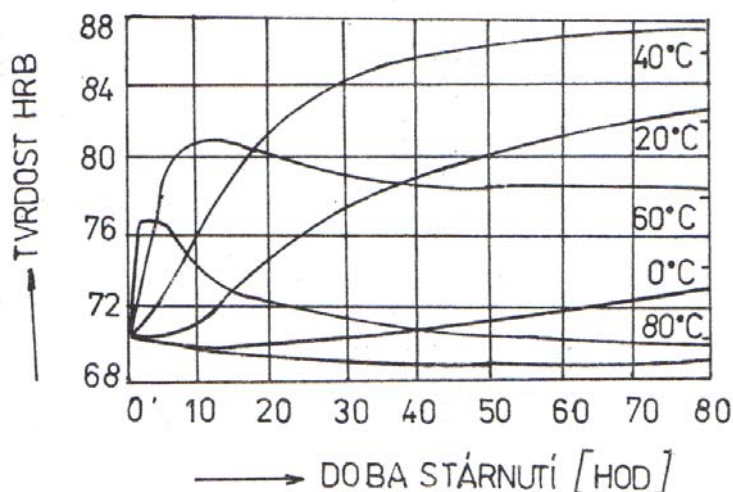
Při precipitaci se mění také fyzikální veličiny jako např. parametr mřížky základního tuhého roztoku, elektrická vodivost apod. Změny všech těchto vlastností umožňují sledovat kinetiku tohoto složitěho procesu.

Na změnu vlastností má vliv řada dílčích pochodů, které jsou součástí precipitace. Jsou to především:

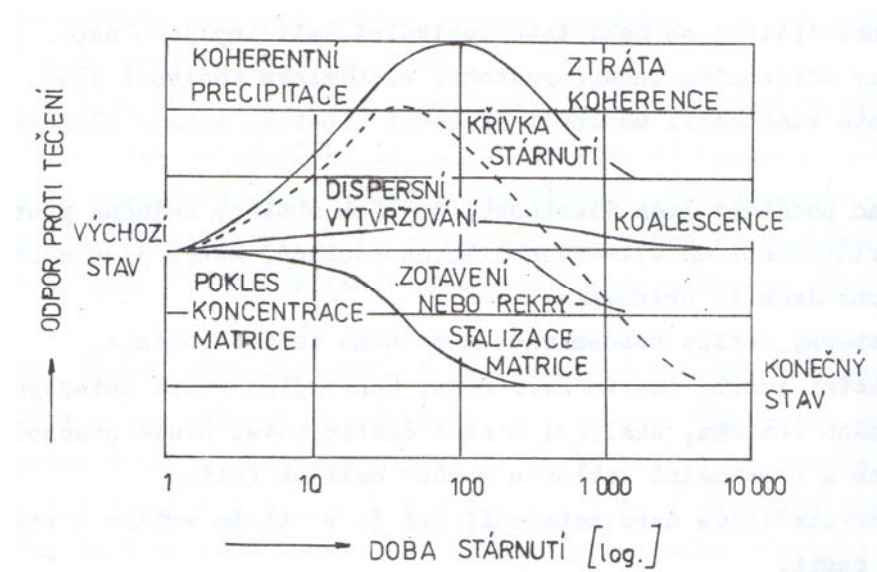
- postupný pokles koncentrace matečného tuhého roztoku,
- vlastní tvorba částic nové fáze, zahrnující vznik heterogenního tuhého roztoku, nukleaci a růst částic nové, často přechodné fáze a eventuální nukleace a růst dalších fází,
- rekrytalizace nebo zotavení, jež je v úzkém vztahu k vnitřnímu pnutí.

Kromě změn fyzikálních, ale i chemických vlastností (zněna odolností proti korozi) je hlavní pozornost věnována změnám mechanických vlastností. Průběh sledované veličiny v závislosti na čase může sloužit k vyjádření průběhu precipitace a grafické vyjádření této závislosti lze nazývat precipitační křivkou. Pro jednotlivé vlastnosti je charakter křivek analogický a proto lze vztah mezi staven precipitace a vlastnostmi ukázat např. na průběhu tvrdosti. Na obr. 2. 14 je precipitační křivka u slitiny Fe s 0,06 % C, Je vidět, že v průběhu precipitace se tvrdost výrazně zvětšuje. Rozsah vytvrzení, tzv. zvýšení tvrdosti v průběhu precipitace závisí na teplotě precipitace. Obvykle vzrůst tvrdosti se zmenšuje se vzrůstající teplotou precipitace a naopak rychlost dosažení maxima tvrdosti se zvětšuje.

Maximum tvrdosti závisí na vzájemném působení různých pochodů působících ve směru jak zvýšení tak snížení tvrdosti. Vzájemná souvislost jednotlivých pochodů, které ovlivňují odpor proti tečení a jež mohou přicházet v úvahu při precipitaci hypotetické, slitiny za nižší teploty, je zřejmá ze schématu na obr. 2. 15.



Obr. 2. 14 Změna tvrdosti slitiny Fe s 0,06 % C při stárnutí za různých teplot



Obr. 2. 15 Schéma vlivu dílčích pochodů za změny odporu proti tečení při precipitaci

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE

Experimenty této práce byly zaměřeny na sledování struktury a mechanických vlastností odlitků ze slitiny zinku typu Zn-Al-Cu po jejich precipitačním vytvrzování. Pro tyto účely byly vyrobeny zkušební tyče viz. Obr. 3. 1, které byly odlévány do ocelové formy s vertikální dělicí rovinou přehřáté na teplotu cca 200 °C viz. obrázek 3. 2. Jako slévárenská litina byla použita slitina ZnAl4Cu3, která byla podrobena precipitačnímu vytvrzování při různých podmínkách, viz tabulka 3-1.



Obr. 3. 1 Ocelová forma s vertikální dělicí rovinou



Obr. 3. 2 Odlité zkušební tyče před tepelným zpracováním

Tabulka 3 - 1 Přehled prováděných experimentů

| Označení vzorku | Podmínky experimentu | | |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|--|
| | <i>Tepelné zpracování</i> | <i>Sledování struktury</i> | <i>Sledování mechanických vlastností</i> |
| 1. | bez TZ | světelná mikroskopie | pevnost v tahu, tvrdost |
| 2. | bez TZ | | |
| 3. | bez TZ | | |
| 4. | TZ | | |
| 5. | TZ + 14 stárnutí | | |
| 6. | TZ + 14 stárnutí | | |
| 7. | TZ + 21 stárnutí | | |
| 8. | TZ + 21 stárnutí | | |
| 9. | TZ + 28 stárnutí | | |
| 10. | TZ + 28 stárnutí | | |

3.1 Příprava taveniny a odlévání zkušebních tělísek

Tavenina odlévaného kovu gravitačním litím byla získána tavbou v grafitovém kelímku v elektrické odporové peci na pracovišti KSP TU v Liberci. Lící teploty taveniny (tavenina v kelímku po odstranění strusky) byly určovány pomocí termočlánku železo - konstantan s analogovým ukazatelem. Snahou bylo zajistit vždy stejné podmínky odlévání, tzn. zajištění stejné teploty lití. Teplota lití se pohybovala v úzkém intervalu $t_L = 450\text{ °C}$.

3.2 Popis tepelného zpracování

Tepelné zpracování zkušebních tyčí ze slitiny zinku ZnAl_4Cu_3 , bylo provedeno na pracovišti KSP TU v Liberci v elektrické odporové peci.

Teplota v elektrické odporové peci při ohřevu vzorků ze slitiny ZnAl_4Cu_3 byla 240 °C . Zkušební tyče byly v peci ohřívány po dobu 30 minut, pak byla změřena jejich teplota povrchu, která vykazovala teplotu 240 °C . Po homogenizaci byly zkušební vzorky ochlazený vodou o teplotě 20 °C . Vzhled povrchu zkušební tyče po tepelném zpracování viz obr. 3. 3. Dále byly určené vzorky ponechány samovolnému (přirozenému) vytvrzování (stárnutí). Časové intervaly vytvrzování zkušebních tyčí viz tabulka 3 - 1. Zkušební tyče 1 až 3 nebyly podrobeny tepelnému zpracování, z důvodu potřeby porovnání struktury a mechanických vlastností jednotlivých vzorků.



Obr. 3. 3 Zkušební tyč po tepelném zpracování

3.3 Metalografické hodnocení vzorků

Vzorky ze slitiny ZnAl4Cu3 byly odebrány ze spodní části tyčí, pro metalografické pozorování byly připraveny běžným metalografickým způsobem (po zalití do dentakrylu byly broušeny a leštěny na běžných metalografických bruskách a leštičkách dle standardně prováděného postupu).



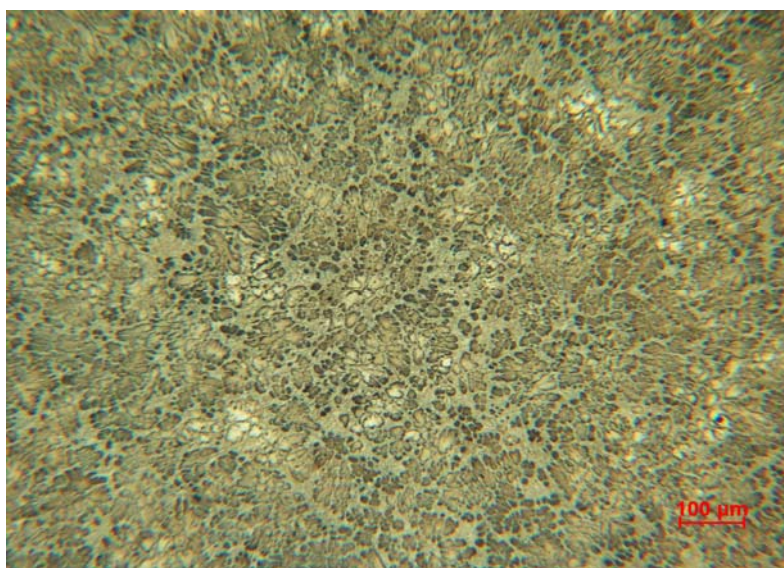
Obr. 3.4 Vzorek slitiny ZnAl4Cu3 připravený k metalografickému pozorování

Pro zvýraznění struktury bylo povrch vyleštěného vzorku leptán po dobu 1 s. Leptadlem byl roztok oxidu chromového (200 g), síranu sodného (7 g), fluoridu sodného

(2 g) a destilované vody (1000 ml). Po naleptání se vzorek opláchl roztokem oxidu chromového (200 g) a destilované vody (1000 ml).

Takto upravené vzorky viz obr. 3. 4 byly pozorovány na světelném mikroskopu NEOPHOT 21 - CARL ZEISS JENA při různém zvětšení (100, 500 a 1000 násobném). Obrázky struktury byly zdokumentovány digitální fotokamerou NIKON digital sight. Sledované struktury jsou uvedeny na obr. 3.5 až 3.26.

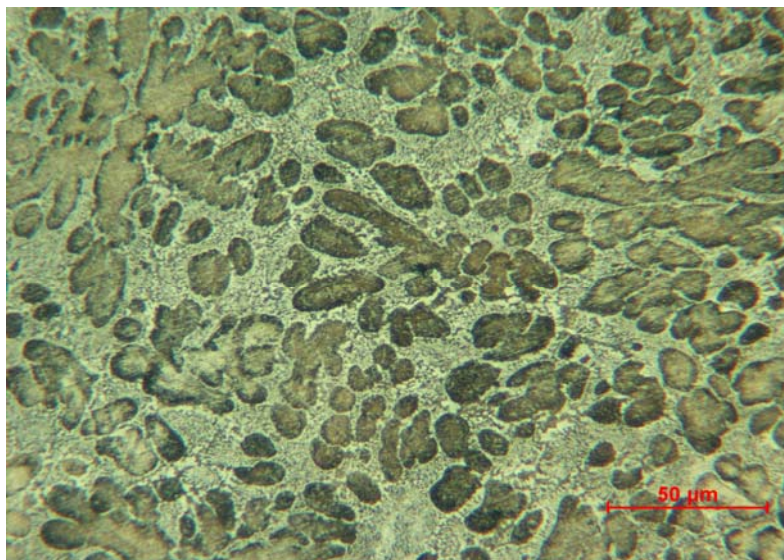
Na obr. 3.5 až 3.7 je uvedena struktura vzorků zkušebních tyčí po odlití (bez tepelného zpracování).



Leptáno

100 x

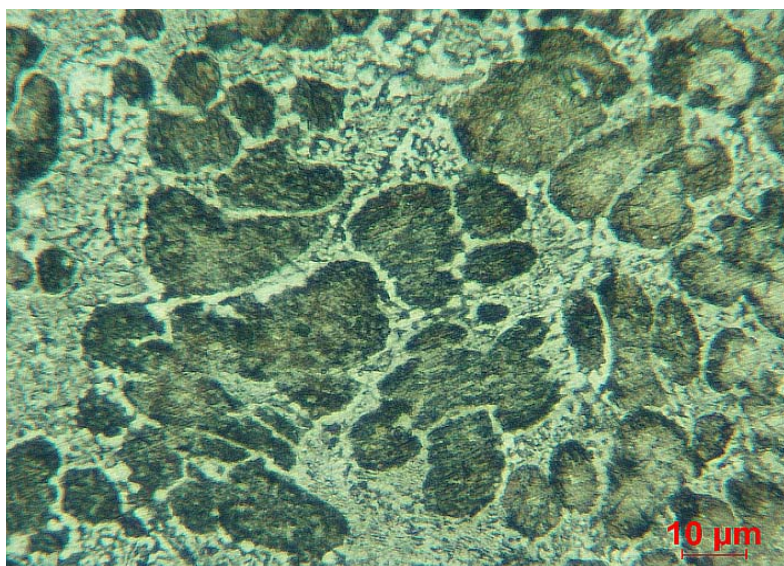
Obr. 3.5 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
přehřáté na teplotu 200 °C



Leptáno

500 x

Obr. 3.6 Struktura slitiny ZnAl₄Cu₃ po odlití do kovové formy
předehřáté na teplotu 200 °C

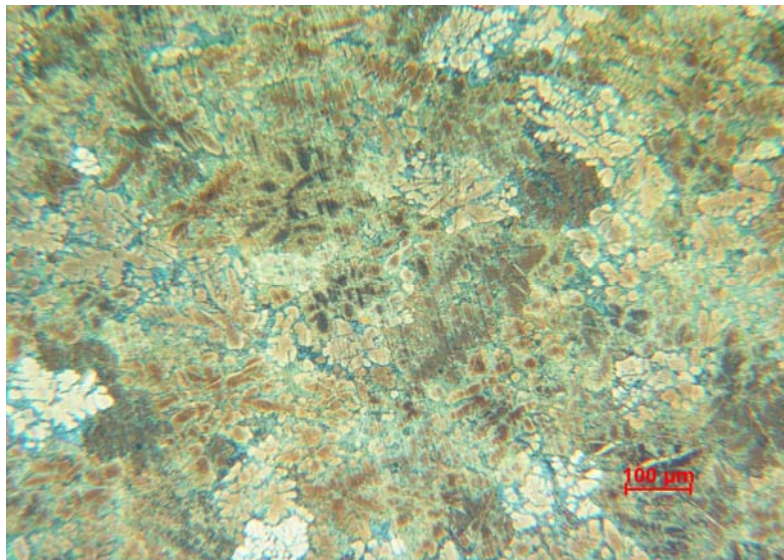


Leptáno

1000 x

Obr. 3.7 Struktura slitiny ZnAl₄Cu₃ po odlití do kovové formy
předehřáté na teplotu 200 °C

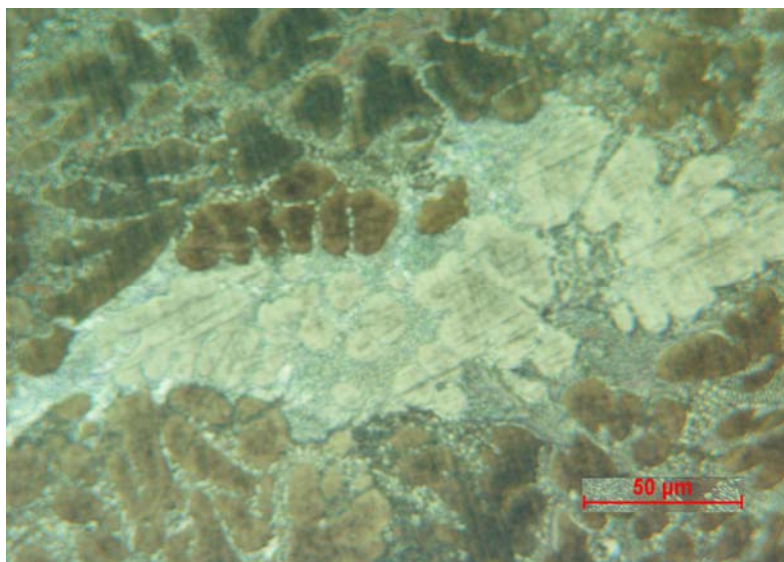
Na obr. 3.8 až 3.10 je uvedena struktura vzorků zkušebních tyčí po odlití a tepelném zpracování. Odebrání vzorků pro metalografické pozorování bylo provedeno hned po tepelném zpracování.



Leptáno

100 x

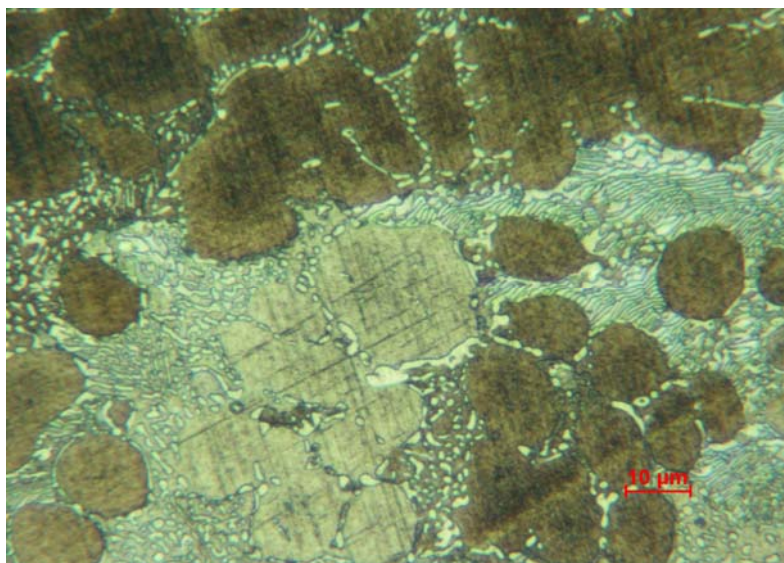
Obr. 3.8 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy přehřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

500 x

Obr. 3.9 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy přehřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování

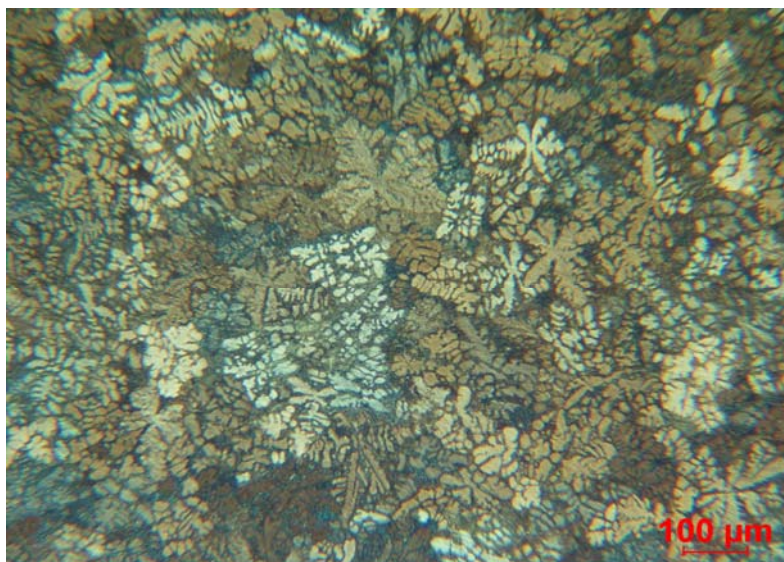


Leptáno

1000 x

Obr. 3.10 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
přehřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování

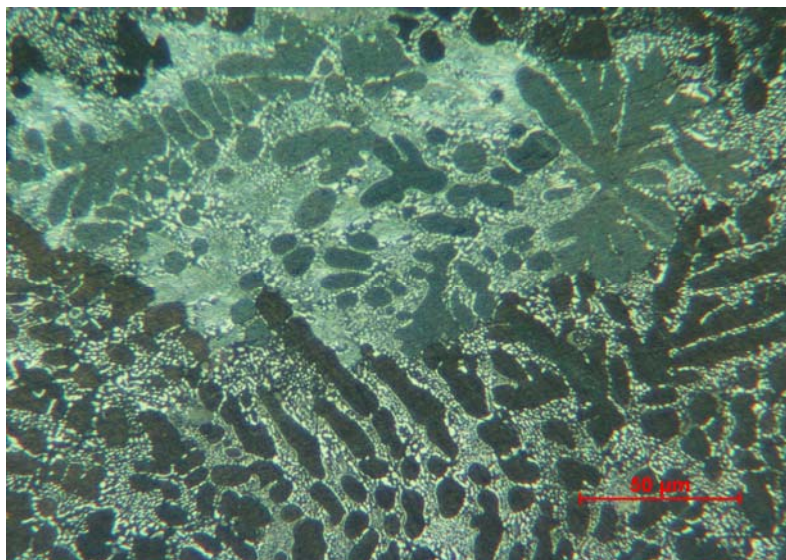
Na obr. 3.11 až 3.16 je uvedena struktura vzorků zkušebních tyčí po odlití a tepelném zpracování. Odebrání vzorků pro metalografické pozorování bylo prováděno po 14 dnech od tepelného zpracování.



Leptáno

100 x

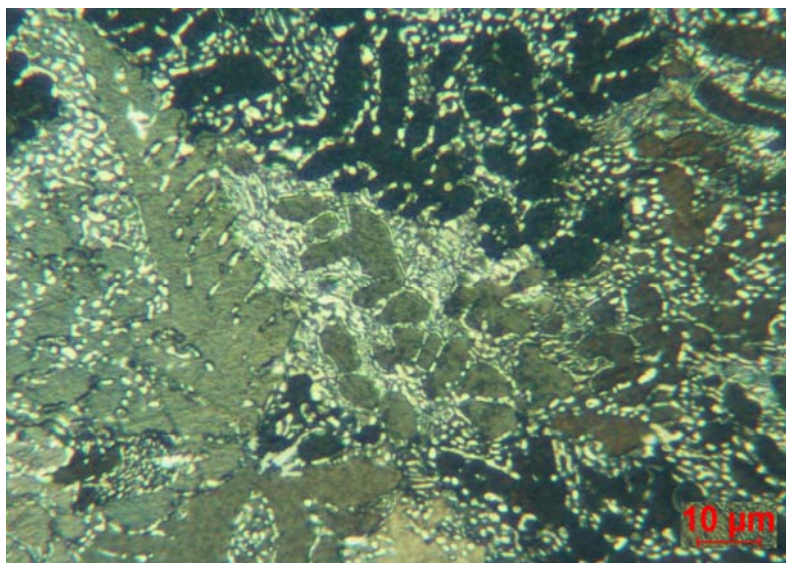
Obr. 3.11 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
přehřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

500 x

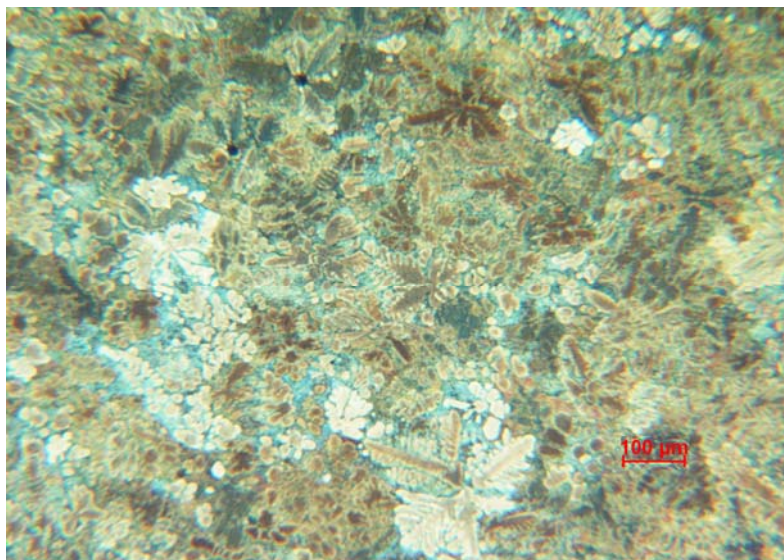
Obr. 3.12 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy přehřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

1000 x

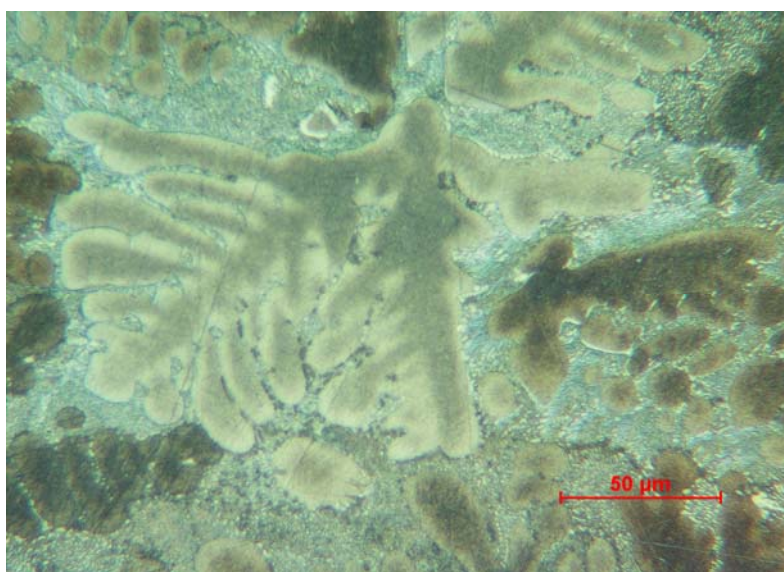
Obr. 3.13 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy přehřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

100 x

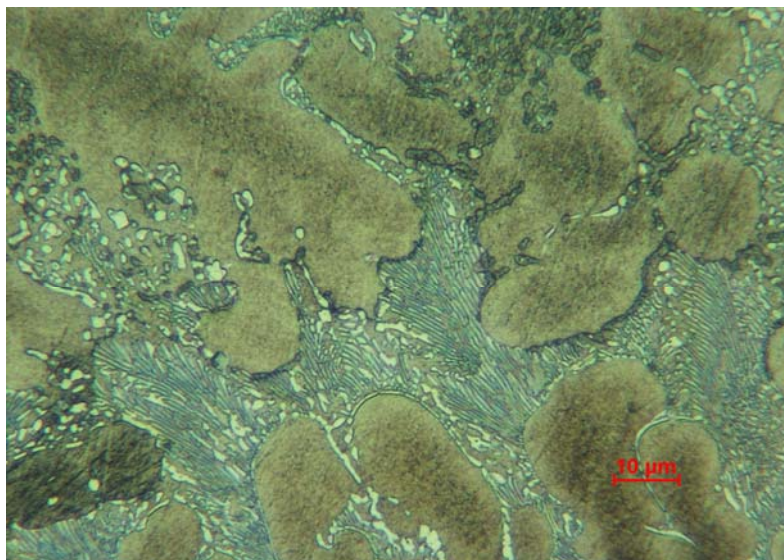
Obr. 3.14 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

500 x

Obr. 3.15 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování

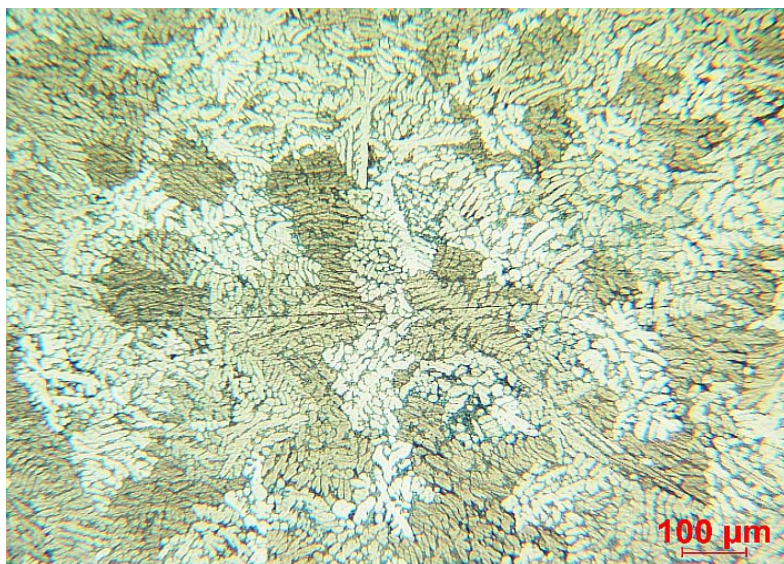


Leptáno

1000 x

Obr. 3.16 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování

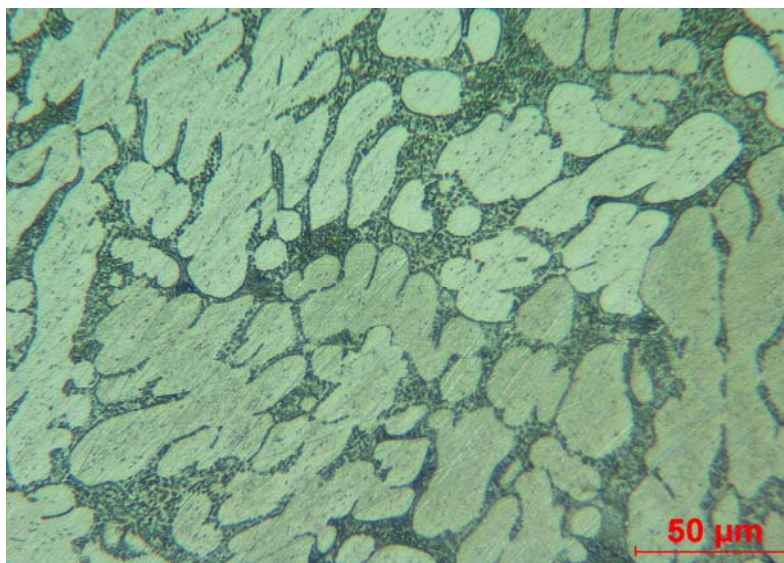
Na obr. 3.17 až 3.22 je uvedena struktura vzorků zkušebních tyčí po odlití a tepelném zpracování. Odebrání vzorků pro metalografické pozorování bylo prováděno 21 dní po tepelném zpracování.



Leptáno

100 x

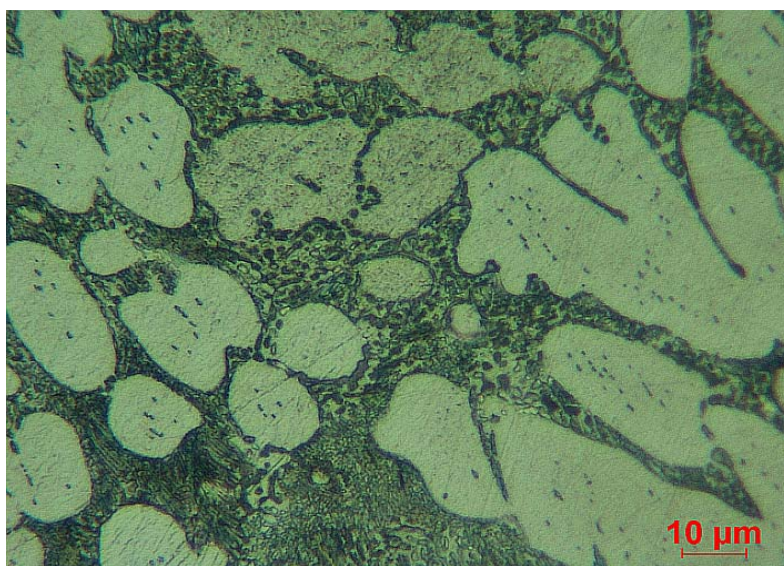
Obr. 3.17 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

500 x

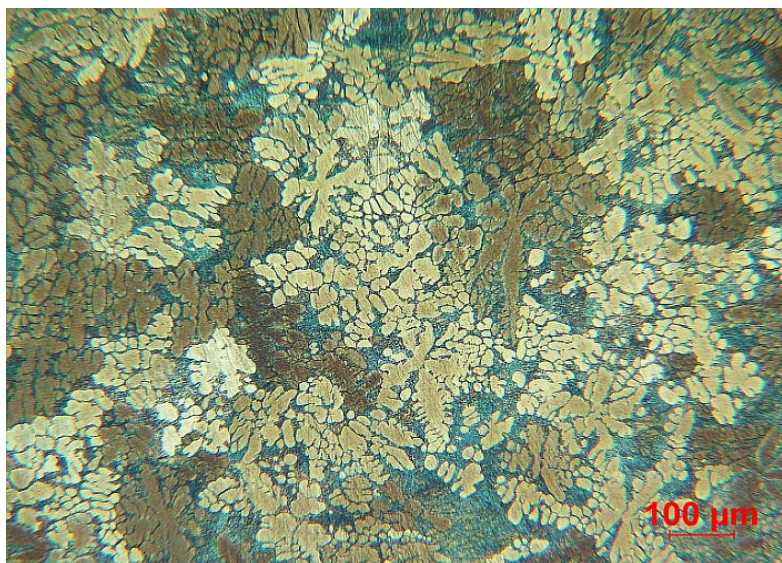
Obr. 3.18 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

1000 x

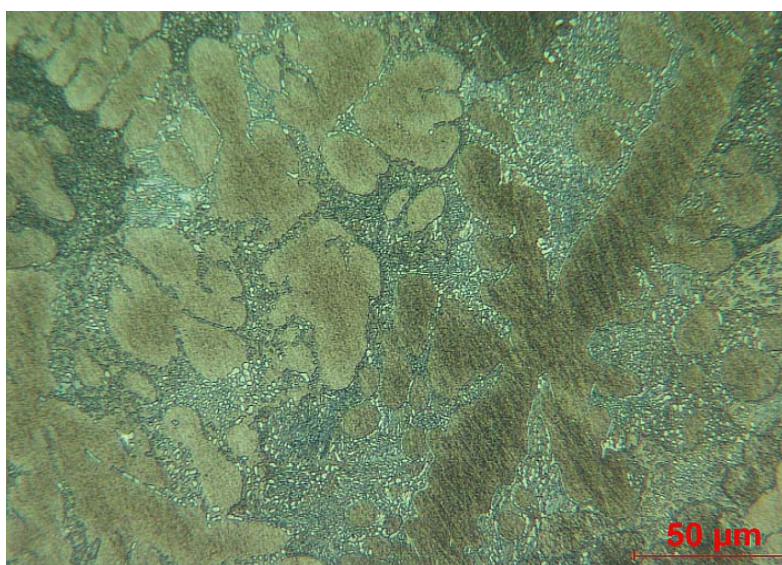
Obr. 3.19 Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

100 x

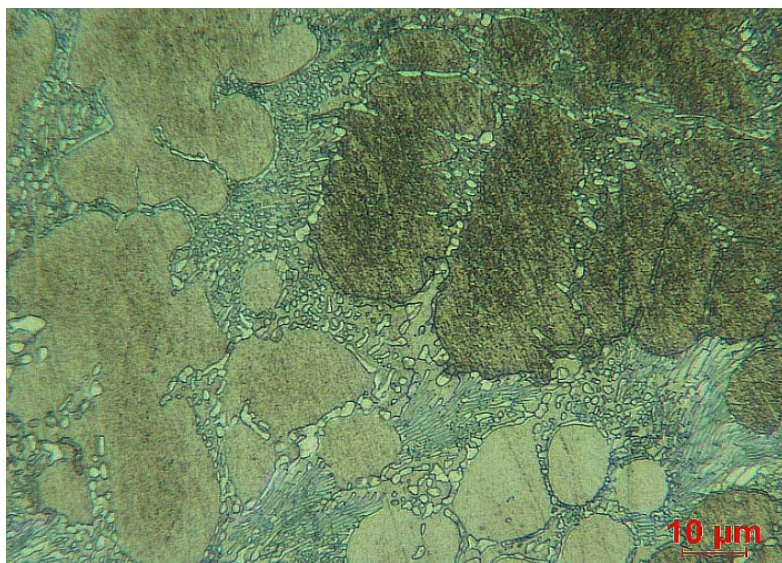
Obr. 3.20 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
přehřáté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tepelném zpracování



Leptáno

500 x

Obr. 3.21 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
přehřáté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tepelném zpracování

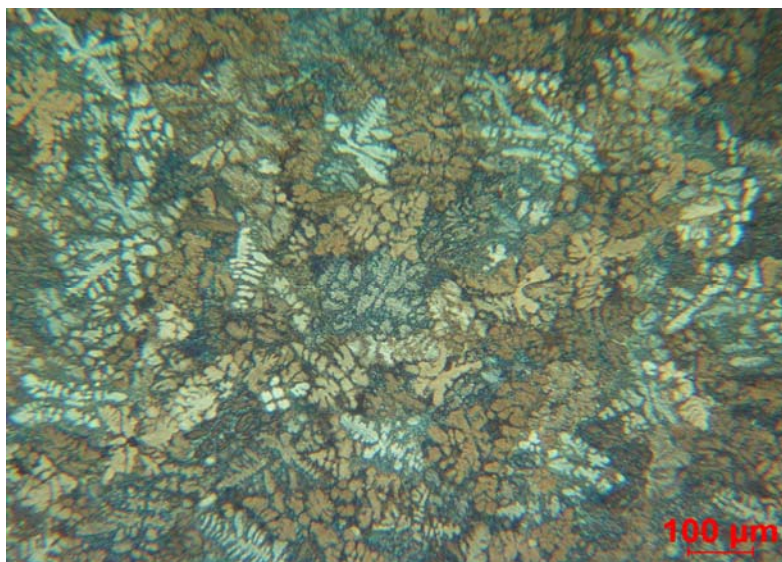


Leptáno

1000 x

Obr. 3.22 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování

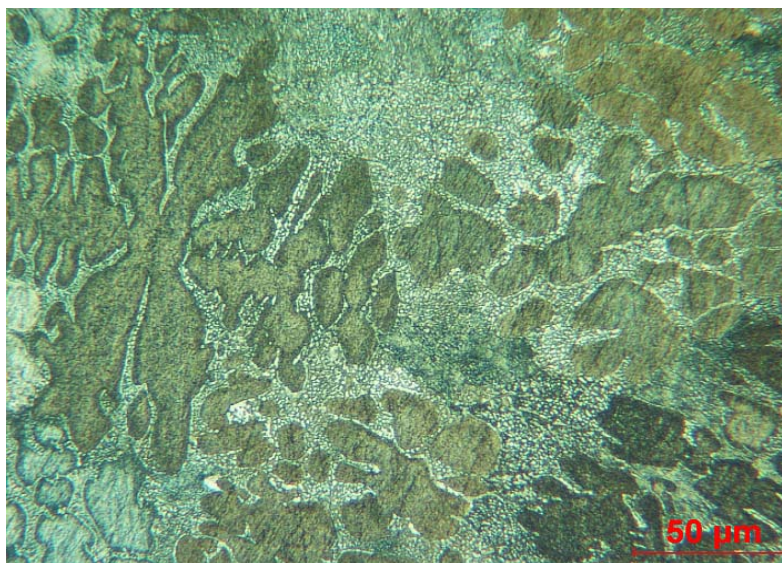
Na obr. 3.23 až 3.28 je uvedena struktura vzorků zkušebních tyčí po odlití a tepelném zpracování. Odebrání vzorků pro metalografické pozorování bylo prováděno po 28 dnech po tepelném zpracování.



Leptáno

100 x

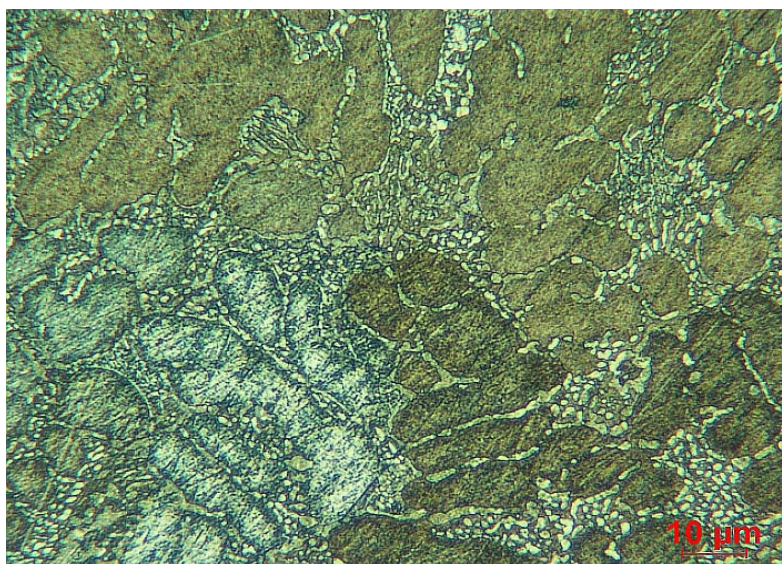
Obr. 3.23 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
předežřáté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

500 x

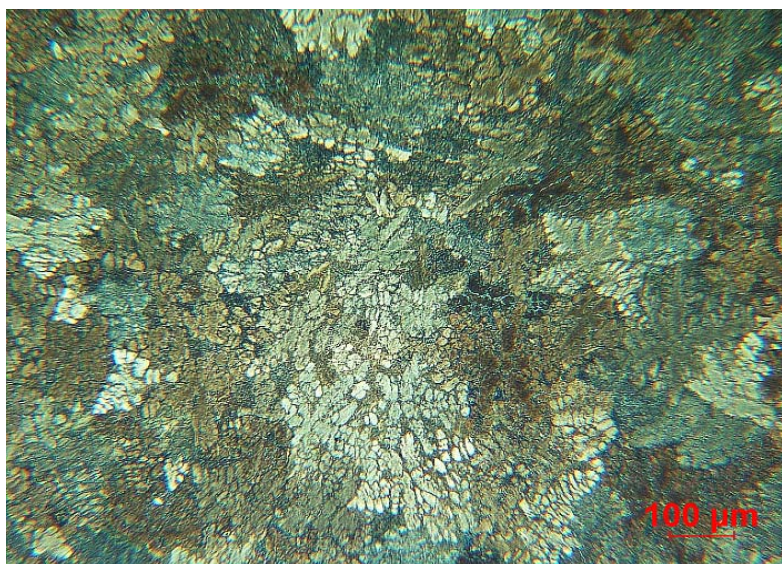
Obr. 3.24 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
předežřaté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

1000 x

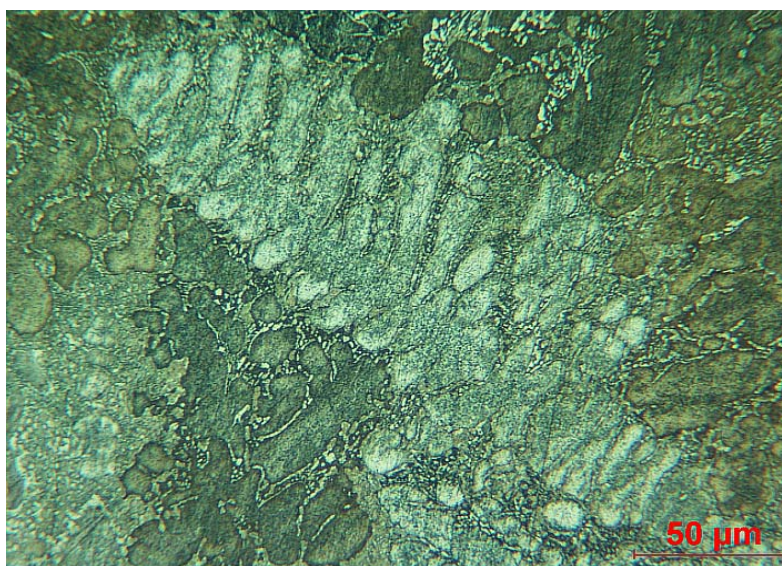
Obr. 3.25 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
předežřaté na teplotu 200 °C a tepelném zpracování



Leptáno

100 x

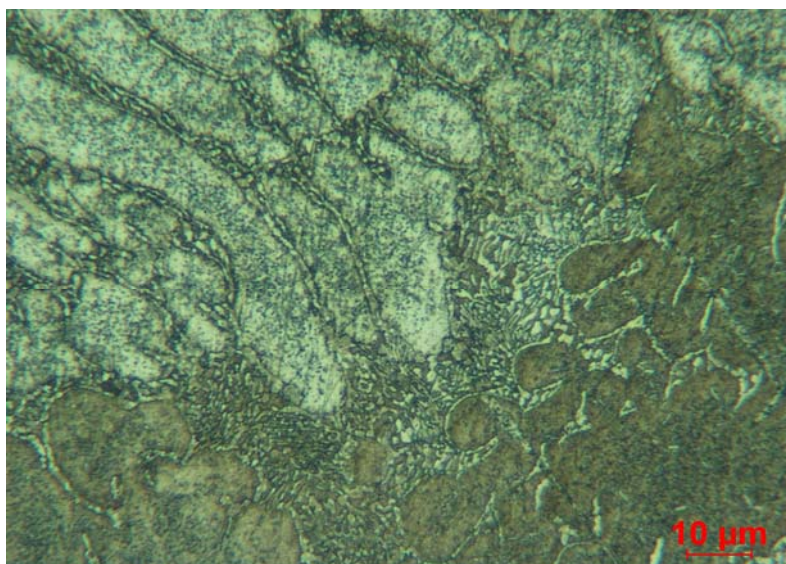
Obr. 3.26 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
předežřaté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tepelném zpracování



Leptáno

500 x

Obr. 3.27 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy
předežřaté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tepelném zpracování



Leptáno

1000 x

Obr. 3.28 Struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy předeřáté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tepelném zpracování

3.4 Vyhodnocení získané struktury tepelně zpracovaných vzorků ZnAl_4Cu_3

Vyhodnocení struktury tepelně zpracovaných vzorků je třeba provádět na základě znalosti ternárního diagramu soustavy Zn-Al-Cu. Lze odvodit fáze, které jsou typické pro slitinu ZnAl_4Cu_3 , tj. η fáze (bohatá na zinek, krystalizující v soustavě hexagonální s těsným uspořádáním), dále ε fáze (CuZn_4 , krystalizující též v soustavě hexagonální s těsným uspořádáním) a fáze α (bohatá na hliník, krystalizující v kubické soustavě plošně centrované). Tyto fáze jsou stabilní pod eutektoidní teplotou, nad eutektoidní teplotou jsou stabilní fáze β , η a ε .

Ze soustavy Zn – Al, viz obr. 2.5 je patrné, že oba kovy jsou dokonale rozpustné. V tuhém stavu je jejich rozpustnost omezená, přičemž v hliníku se rozpouští značné množství zinku, ale rozpustnost hliníku v zinku je omezená. Za eutektické teploty $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ je ve fázi η 1 % Al, za normální teploty 0,05 % Al. Při eutektické teplotě se tavenina rozpadá na eutektikum $\beta + \eta$. Při eutektoidní teplotě $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k eutektoidní přeměně $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$. Rozmezí této eutektoidní přeměny je od 31,6 do 78 % Zn. V tomto koncentračním rozmezí jsou nad eutektikálou dvě fáze α a β obě kubické plošně centrované. Eutektoidní rozpad $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ má značný význam při lití pod tlakem, kde

probíhá velká rychlost ochlazování (díky kovové formě), která má vliv na vlastní eutektoidní přeměnu, ale současně na rozpad přesyceného roztoku $\alpha' \rightarrow \alpha + \eta$ po ochlazení.

Výchozí struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 před tepelným zpracováním je tvořena fázemi α a η .

Struktury uvedené v této diplomové práci je nutno posuzovat především dle ternární soustavy Zn-Al-Cu , viz obr. 2.6, který zatím není prostudován v celém rozsahu, avšak v první dolní části diagramu jsou vyznačeny potřebné fáze. Při teplotě ternárního eutektika 375°C jsou v rovnováze čtyři fáze: kapalná 7 % Al a 3,9 % Cu; tuhý roztok bohatý na Zn 1,3% Al a 2,9 % Cu; tuhý roztok bohatý na Al 1,8 % Cu a fáze ε (CuZn_4) s 1,4 % Al a 15,2 % Cu. Při nižších teplotách se fáze bohatá na hliník rozpadá. Vliv mědi na tento rozpad nebyl potvrzen. Rozpustnost mědi a hliníku od eutektické klesá na 0,9 % Al a 1,9 % Cu při teplotě 274°C . Ternárních slitiny typu Zn-Al-Cu lze použít k precipitaci, tak jako slitiny Al-Si-Cu .

Pokud ohřejeme slitinu ZnAl_4Cu_3 na homogenizační teplotu na teploty nad 230 do 325°C a necháme po určité době homogenizovat a pak ochladíme prudce ve vodě, vzniká přesycený tuhý roztok, který má různý charakter podle výše homogenizační teploty.

a) Pokud je homogenizační teplota 240°C , pak následných ochlazením ve vodě vzniká přesycený tuhý roztok, který se rozpadá po určité době při teplotě okolí a fáze ε bohatá na měď se vylučuje v „matrici“ η .

b) Pokud je homogenizační teplota cca 310°C a následné rychlé ochlazení ve vodě opět způsobuje vznik přesyceného tuhého roztoku. Přesycený roztok se při pokojové teplotě rozpadá, v „matrici“ η se vyskytují precipitáty fáze ε , které tvoří globulární nebo lamelární útvary.

S těmito výše uvedenými skutečnostmi je nutno přistupovat k hodnocení struktury našich vzorků slitiny ZnAl_4Cu_3 .

Na obr. 3. 5, 3. 6 a 3. 7 je patrná struktura slitiny ZuAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy. Fáze η je v podstatě čistý zinek, která je vyloučena v protáhlých krystalech tmavé barvy o rozměrech 0,04 až 0,16 mm v podélném směru a 0,03 až 0,07 mm v příčném směru.

Na obr. 3. 8, 3. 9, 3. 10 je struktura vzorku slitiny ZnAl_4Cu_3 , který byl sledován ihned po tepelném zpracování – vytvrzování. Na obr. 3. 10 je zachycena η matrice, která ve struktuře vytváří oblé krystalické útvary světlehnědé barvy. Fáze α (černé drobné

vyloučeny) precipituje v η matrici. Dále se mezi dendrity vyskytuje eutektikum tvořené fází β a η . Tmavé útvary zachyceny ve struktuře jsou vyloučeniny fáze ε (CuZn_4).

Velikost η matrice je v příčném směru 0,05 až 0,15 mm v podélném směru 0,05 až 0,12 mm.

Na obr. 3. 11, 3. 12, 3. 13 je struktura vzorku slitiny ZnAl_4Cu_3 , 14 dní po tepelném zpracování. Z obrázků je patrná struktura primárních dendritů (η fáze) bohatá na zinek, ve které precipituje α fáze. Tmavé útvary v eutektiku fáze β a η jsou vyloučeniny fáze ε (CuZn_4).

Velikost dendritů je různá od 0,05 až do 0,15 mm.

Na obr. 3. 14, 3. 15, 3. 16 je také struktura 14 dní po precipitaci, která proběhla na vzorcích slitiny ZnAl_4Cu_3 . Na obr. 3. 15 jsou vidět vyloučeniny α fáze, které se formují ve středních částech primárního dendritu bohatého na zinek (η fáze).

Rozměry tohoto dendritu jsou délka 0,13 a šířka 0,1 mm.

Na obr. 3. 17, 3. 18, 3. 19 je struktura vzorku slitiny ZnAl_4Cu_3 již 21 dní po tepelném zpracování. Z obrázků je opět patrná dendritická struktura. Struktura je tvořena z primárních dendritů bohatých na zinek (η fáze) a eutektické struktury β a η . Černé tečky, které se vyskytují v dendritech je precipitující α fáze v „matrici“ η .

Velikost dendritů je v příčném směru 0,04 až 0,16 mm a v podélném 0,06 až 0,12 mm.

Na obr. 3. 20, 3. 21, a 3. 22 je struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 také po 21 dnech po tepelném zpracování. I zde je zřejmá dendritická struktura η fáze, na které jsou drobné precipitáty fáze α . Eutektikum, které je tvořeno β a η fází je obohaceno o vyloučeniny ε (CuZn_4), které představují výrazně tmavé útvary na sledované struktuře.

Velikost dendritů je v příčném směru 0,025 až 0,035 mm a v podélném směru 0,06 až 0,05 mm.

Na obr. 3. 23, 3. 24 a 3. 25 je struktura slitiny vzorků, které byly vystaveny 28 dnům stárnutí. Struktura se skládá z dendritických útvarů η „matrice“, která je obohacena precipitáty α fáze a eutektikem složeným β a η fází. Na obr. 3. 25 jsou v levé dolní části obrázku patrné útvary většího množství fáze β a η . Na obr. 3. 24 v pravé dolní části obrázku se objevují útvary vyloučené fáze ε .

Velikost dendritů je v příčném směru 0,005 až 0,01 mm a v podélném směru 0,03 až 0,06 mm.

Na obr. 3. 26, 3. 27, 3. 28 je struktura vzorků slitiny ZnAl_4Cu_3 po 28 dní po tepelném zpracování. Tato dendritická struktura je opět tvořena útvary η a eutektikem z β a η fáze. V útvarech η jsou opět patrné drobná vyloučeniny fáze α , viz. obr. 3. 28. Na obr. 3. 26 jsou v některých místech struktury tmavé útvary, které odpovídají fázi ϵ .

Velikost dendritů je v příčném směru 0,006 až 0,012 mm a v podélném směru 0,03 až 0,1 mm.

3.5 Sledování mechanických vlastností

Sledování tvrdosti, bylo prováděno pomocí zkoušky dle Brinella, tvrdoměr je na obr. 3. 29. Indertorem, je kalená ocelová kulička $\varnothing D = 2.5 \text{ mm}$, která byla vtlačována do zkoušeného materiálu se zatížením 625 N po dobu 30 s. Sledování tvrdosti bylo prováděno v různých časových obdobích, tak jak byl prováděn výzkum precipitačního vytvrzování sledované slitiny ZnAl_4Cu_3 . K tomuto účelu byly připraveny příslušné zkušební vzorky. První zkouška tvrdosti vzorků (1 až 3) proběhla hned po jejich odlití a vychladnutí, vzorky (4 až 10) byly podrobeny zkoušce tvrdosti hned po tepelném zpracování. Dále byla stanovena tvrdost vzorků po dané době stárnutí viz tab 3- 1.

Naměřené hodnoty tvrdosti sledovaných vzorků ihned po odlití a tepelném zpracování jsou uvedeny v tabulce 3 – 2.



Obr. 3. 29 Tvrdoměr pro zkoušku dle Brinella

Tab. 3- 2 Naměřené hodnoty tvrdosti zkušebních tyčí

| Označení vzorku | Číslo zkoušky | | | Průměrná hodnota |
|-----------------|---------------|------|------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | |
| | [HB] | [HB] | [HB] | [HB] |
| 1 | 112 | 104 | 99 | 108,78 |
| 2 | 108 | 115 | 112 | |
| 3 | 114 | 106 | 109 | |
| 4 | 134 | 138 | 142 | 134,29 |
| 5 | 135 | 140 | 142 | |
| 6 | 135 | 129 | 128 | |
| 7 | 121 | 128 | 126 | |
| 8 | 135 | 138 | 131 | |
| 9 | 134 | 131 | 134 | |
| 10 | 140 | 138 | 141 | |

Tvrdot tyčí po tepelném zpracování byla dále sledována. Po 14 dnech od tepelného zpracování byly podrobeny zkoušce tvrdosti zkušební tyče 5 a 6, jejich naměřené hodnoty jsou znázorněny v tabulce 3 - 3.

Po 21 dnech po tepelném zpracování byly podrobeny zkoušce tvrdosti zkušební tyče 7 a 8, naměřené hodnoty viz tabulka 3- 4.

Po 28 dnech po tepelném zpracování byly podrobeny zkoušce tvrdosti zkušební tyče 9 a 10, naměřené hodnoty viz tabulka 3- 5.

Tab 3- 3 Naměřené hodnoty tvrdosti zkušebních tyčí po 14 dnech

| Označení vzorku | Hodnota ihned po TP | Číslo zkoušky | | | Průměrná hodnota | Procentuální navýšení |
|-----------------|---------------------|---------------|--------|--------|------------------|-----------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| | | [HB] | [HB] | [HB] | [HB] | [%] |
| 5 | 139,00 | 138,20 | 140,15 | 144,80 | 141,05 | 1,47 |
| 6 | 130,67 | 133,50 | 131,75 | 134,23 | 133,16 | 1,91 |

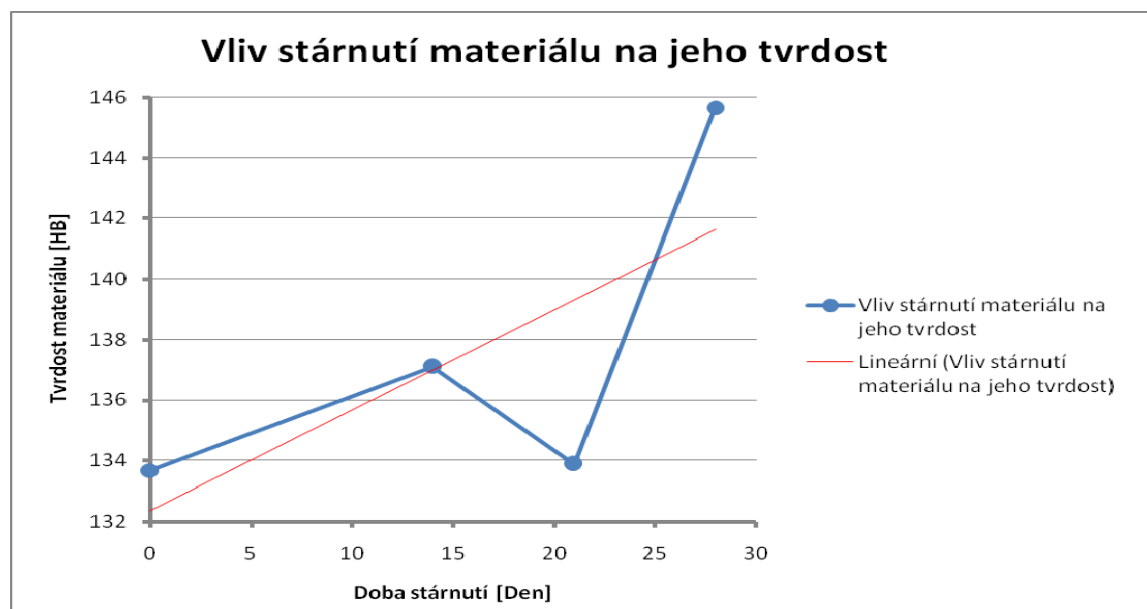
Tab 3- 4 Naměřené hodnoty tvrdosti zkušebních tyčí po 21 dnech

| Označení vzorku | Hodnota ihned po TP | Číslo zkoušky | | | Průměrná hodnota | Procentuální navýšení |
|-----------------|---------------------|---------------|--------|--------|------------------|-----------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| | | [HB] | [HB] | [HB] | [HB] | [%] |
| 7 | 125,00 | 128,55 | 128,98 | 128,15 | 128,56 | 2,848 |
| 8 | 131,67 | 136,20 | 135,34 | 146,00 | 139,18 | 5,57 |

Tab 3- 5 Naměřené hodnoty tvrdosti zkušebních tyčí po 28 dnech

| Označení vzorku | Hodnota ihned po TP | Číslo zkoušky | | | Průměrná hodnota | Procentuální navýšení |
|-----------------|---------------------|---------------|--------|--------|------------------|-----------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| | | [HB] | [HB] | [HB] | [HB] | [%] |
| 9 | 133,00 | 146,18 | 155,12 | 138,92 | 146,74 | 10,33 |
| 10 | 139,67 | 145,50 | 148,00 | 140,34 | 144,61 | 3,56 |

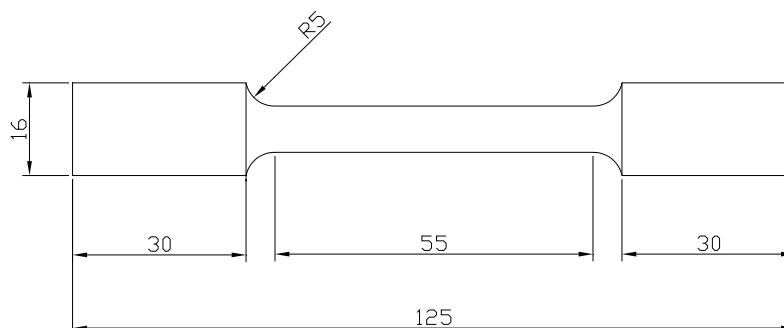
Obr 3. 30 Vliv stárnutí materiálu na jeho tvrdost



Sledování pevnosti v tahu zkušebních tyčí ze slitiny ZnAl4Cu3 bylo provedeno na pracovišti KST TU Liberec na Tira testu 2300 viz. obr. 3. 31. Deformační zkoušky pevnosti v tahu jednotlivých tyčí byla provedena ve stejných časových intervalech jako v případě sledování tvrdosti slitiny ZnAl4Cu3 Brynellovou metodou. Pro tuto zkoušku byly na pracovišti KSP TU v Liberci upraveny zkušební tyče na rozměry dle příslušné normy viz. obr 3. 31 a 3. 32. Naměřené hodnoty meze pevnosti zkušebních tyčí viz tab 3- 5.



Obr. 3. 31 Tira Test 2300



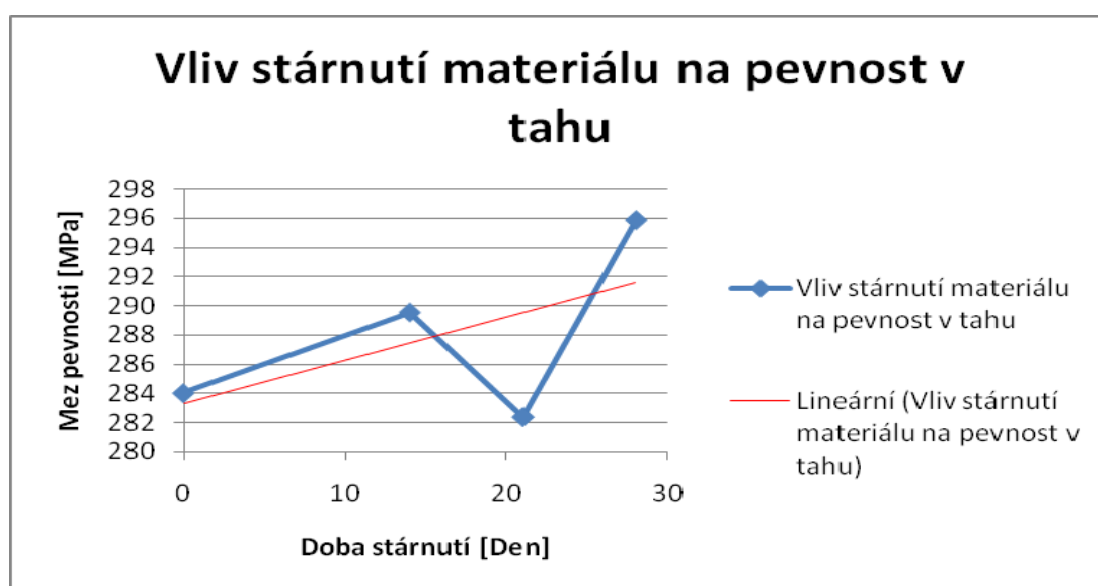
Obr.3.32 Rozměry zkušební tyče pro zkoušku tahem



Obr 3. 33 Zkušební tyče pro zkoušku tahem

Tab 3- 6 Naměřené hodnoty meze pevnosti zkušebních tyčí

| Číslo vzorku | Provedení zkoušky | Pevnost v tahu [Mpa] | Průměrné hodnoty [Mpa] | Procentuální navýšení [%] |
|--------------|-------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|
| 1 | Po odlití | 249 | 256,66 | - |
| 2 | Po odlití | 262 | | |
| 3 | Po odlití | 259 | | |
| 4 | Ihned po TP | 284 | 284 | 10,6 |
| 5 | 14 dní po TP | 294,8 | 289,52 | 12,8 |
| 6 | 14 dní po TP | 284,23 | | |
| 7 | 21 dní po TP | 278,55 | 282,375 | 10,02 |
| 8 | 21 dní po TP | 286,2 | | |
| 9 | 28 dní po TP | 296,18 | 295,84 | 15,27 |
| 10 | 28 dní po TP | 295,5 | | |



Obr 3. 34 Grafické znázornění vlivu stárnutí na mez pevnosti

3.6 Zhodnocení výsledků sledovaných mechanických vlastností

Tvrдость jednotlivých zkušebních tyčí ihned po odlití přibližně odpovídala tabulkové hodnotě, která je pro slitinu ZnAl_4Cu_3 Brynellovou metodou podle ČSN [4] 100 [HB]. Následné tepelné zpracování (precipitační vytvrzování) mělo za následek zvýšení tvrdosti v průměru o 23,45%. Tento velký nárůst tvrdosti je zřejmě následkem formování α fáze do středních částí primárních dendritů bohatých na zinek (fáze η) ihned po odlití. Vliv doby stárnutí na tvrdost slitiny zinku ZnAl_4Cu_3 viz obr. 3. 30 již nebyl tak velký jako po samotném tepelném zpracování. Přehled procentuálního nárůstu tvrdosti jednotlivých zkušebních tyčí viz. tab. 3- 3 až 3- 5.

Mez pevnosti zkušebních vzorků ihned po odlití také přibližně odpovídá tabulkové hodnotě, která činí pro slitinu ZnAl_4Cu_3 235 [MPa]. Následné tepelné zpracování mělo za následek, navýšení meze pevnosti o 10,6 [%]. Toto navýšení je způsobeno také precipitací fáze α do primárních dendritů bohatých na zinek „matrice“ η . Vliv stárnutí materiálu na mez pevnosti již nebyl tak značný jako okamžitý nárůst hodnot meze pevnosti ihned po tepelném zpracování slitiny. Přehled procentuálního nárůstu meze pevnosti vlivem stárnutí viz tab. 3- 6 a grafické znázornění růstu meze pevnosti vlivem stárnutí viz obr 3. 34.

4. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Tepelné zpracování slitin zinku, typu ZnAl_4Cu_3 , precipitačním vytvrzováním není u nás téměř známé. To souvisí též i s nízkou výrobou odlitků ze slitin zinku. V současné době, odlitky z těchto slitin vyráběné tlakový litím se začínají čím dále více uplatňovat v automobilovém průmyslu. V tomto smyslu lze také spatřovat i uplatnění tepelného zpracování – precipitačního vytvrzování, které se dnes především uplatňuje při výrobě hliníkových odlitků z vytvrditelných slitin, tj. např. disků kol, pístů spalovacích motorů, atd.

Pokud bychom hodnotili studium teoretických zákonitostí precipitačního vytvrzování slitin zinku je třeba k tomuto účelu dobře prostudovat nejen soustavu Zn-Al, Zn - Cu, ale především ternární diagram Zn – Al – Cu. V této souvislosti je třeba upozornit, že málo výzkumných prací se zabývá výzkumem slitin typu Zn - Al - Cu, tj. slitině s nízkým obsahem Al (cca 4 %), jak odpovídá slitině ZnAl_4Cu_3 . Také ternární diagram této soustavy nebyl celý ještě patřičně prozkoumán. Rovnovážný diagram soustavy Zn – Al, který uvádí PÍŠEK [2] je pro účely tohoto výzkumu příliš jednoduchý. Teprve na základě získání diagramu Zn-Al, dle MURPHYHO [3] viz obr. 2.5 a jeho prostudováním spolu s ternárním diagramem bylo možno provést identifikaci sledovaných struktur po tepelném zpracování, které bylo obsahem této diplomové práce.

Pro sledování a identifikaci struktur by bylo v budoucnu vhodné použití dalších identifikačních metod jako je např. rentgenovou difrakci, elektronový mikroskop, mikroanalýzu (EMPA), atd.

Pokud bychom hodnotili získané vlastnosti prováděných experimentů, je možno konstatovat, že před tepelným zpracováním – precipitačním vytvrzováním slitiny ZnAl_4Cu_3 tento materiál má strukturu tvořenou fázemi α a η . Při ohřevu tohoto materiálu na teplotu 240 °C, který je součástí tepelného zpracování, a po následném ochlazení ve vodě o teplotě 20 °C vzniká přesycený tuhý roztok a struktura materiálu vykazuje velmi malou tvrdost cca 90 HB. V okamžiku 24 hodin po tepelném zpracování tvrdost sledovaných vzorků vykazovala nárůst o 23 % proti výchozímu stavu (tj. před tepelným zpracováním). Zvýšení mechanických vlastností potvrzuje i metalografické hodnocení struktury. V „matrici“ η jsou rozptýleny drobné částice fáze α a částice fáze ε , které jsou vyloučeny v eutektiku fází α a η . Z výsledků rozboru mechanických vlastností tohoto

materiálu prováděného v okamžiku 14 po tepelném zpracování bylo zjištěno, že hodnoty tvrdosti a pevnosti nevykazují výrazný nárůst jako za 24 hod po tepelném zpracování.

Zjištění a ověření možností tepelného zpracování slitiny zinku typu ZnAl4Cu3 ukazuje další možnosti využití slitin zinku k výrobě odlitků s vyššími mechanickými vlastnostmi.

5. ZÁVĚR

Diplomová práce řešila tepelné zpracování slitin zinku, které v současné době začíná mít značný význam při rozvíjení se výrobě odlitků ze slitiny ZnAl_4Cu_3 . Diplomová práce je rozdělena do dvou základních částí- rešeršní a experimentální. Rešeršní část je zaměřena na shrnutí poznatků o zinku, jeho slitinách, mechanických vlastnostech a fyzikálně metalurgickém principu precipitačního vytvrzování slitin neželezných kovů.

Hlavní část diplomové práce – experimentální se týkala tepelného zpracování odlitků ze slitiny ZnAl_4Cu_3 , která se používá pro výrobu odlitků drobných součástek hlavně v automobilovém průmyslu. Pro experimenty bylo použito 10 zkušebních vzorků, které byly tepelně zpracovány na základě precipitačního vytvrzování a byla sledována změna vlastností a struktury v určitém časovém intervalu po tepelném zpracování. Na základě poznatků a dosažených výsledků. Lze vyslovit tyto dílčí závěry:

1. Byla navržena a ověřena metodika způsobu tepelného zpracování – precipitačního vytvrzování vzorků ze slitiny ZnAl_4Cu_3 .

2. Tepelné zpracování – precipitační vytvrzování slitin ZnAl_4Cu_3 lze provádět za podmínek ohřevu (homogenizace) vzorků na minimální teplotu $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, dle velikosti vzorku ponechat v peci, aby došlo k vytvoření homogenní teploty $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ v celém objemu vzorku. V případě našich použitých vzorků $\varnothing 16\text{ mm}$ byla dostačující doba homogenizace 30 minut. Pro ochlazení vzorků ve vodě je vhodná teplota vody $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Výchozí struktura vzorků ze slitiny ZnAl_4Cu_3 před tepelným zpracováním je tvořena směsí dvou stabilních fází η a α .

4. Struktury po tepelném zpracování, resp. precipitačním vytvrzování slitin zinku, jsou závislé na teplotě homogenizace. V případě teploty $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následném ochlazení vzorku ve vodě $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplé vzniká přesycený tuhý roztok, který se rozpadá při pokojové teplotě za určitou dobu po ochlazení. Vzorky ze slitiny ZnAl_4Cu_3 tepelně zpracované výše uvedeným způsobem, vykazovaly dendritickou strukturu, která byla tvořena útvary fáze η , která tvoří „matrici“ sledovaného materiálu. V této fázi lze sledovat drobné vyloučeniny fáze α a dále fáze, které tvoří eutektiku, tj. β a η . Dále lze sledovat tmavé téměř rovnoosé útvary fáze ϵ , tj. chemická sloučenina ZnCu_4 .

5. Takto tepelně zpracovaná slitina ZnAl_4Cu_3 vykazuje celkové zvýšení mechanických vlastností, tvrdosti o 34,9 % a pevnosti o 15,27 %. Vzhledem k narůstající oblibě použití slitin zinku, hlavně v automobilovém průmyslu, je zjištění o nárůstu

mechanických vlastností pomocí tepelného zpracování (precipitačního vytvrzování) příslibem k jejich uplatnění i u více mechanicky namáhaných součástí.

Z důvodu, že se jedná především o materiálový výzkum nebylo provedeno ekonomické hodnocení.

Pro další období doporučuji se zaměřit na sledování tepelného zpracování slitiny ZnAl_4Cu_3 nejen při teplotě homogenizace $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale i při teplotě cca $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ s následným srovnáním struktur i mechanických vlastností vzorků. Při přípravě odlévaných vzorků do kovové formy doporučuji formu přehřát na teplotu cca $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ a taveninu před odléváním dostatečně rafinovat.



6. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] JAREŠ, V.: Metalurgie neželezných kovů, 1. vydání, 1985.
- [2] PÍŠEK, F., JENÍČEK, L., RYŠ, P.: Nauka o materiálu I.,3. svazek 2.vydání, ACADEMIA, 1973.
- [3] MURPHY, S.: Z. Metallkd, 1980, s. 96-102.
- [4] PTÁČEK, L., USTOHAL, V.: Slitiny zinku pro odlitky. Slévárenství XLIX, 2001, č. 4, s. 203 - 208.
- [5] PÍŠEK, PLEŠINGER,: Slévárenství I. Obecná část Technický průvodce, ČVUT, Praha, 1974.
- [6] VETIŠKA, A.: Teoretické základy slévárenské technologie, SNTL/ALFA, Praha, 1974.
- [7] GRÍGEROVÁ, T., LUKÁČ, I., KOŘENÝ, R.: Zlievárenstvo neželezných kovov, 1.vydání, ALFA, 1988.
- [8] ALAXIN, J.: Fyzikální metalurgie I, Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1987.
- [9] LI, B.,J., CHAO,C., G.: Metallurgical and Materials Transactions, Phase transformation of ZnAl4Cu3 alloy during heat treatment, 1999.
- [10] LI, B.,J., CHAO,C., G.: Metallurgical Materials Transformation, 1996.
- [11] <http://www.zincdiecasting.umicore.com>

